

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas – ICEX

Programa de Pós-Graduação em Química

Herick Ribeiro Torres

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA SEPARAÇÃO DE GÁS
NATURAL EM APMOFs MOFOUR: uma abordagem
integrada com DFT, monte carlo, dinâmica molecular e
parametrização**

Belo Horizonte

2025

UFMG/ICEx/DQ. 1671

D. 911

Herick Ribeiro Torres

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA SEPARAÇÃO DE GÁS
NATURAL EM APMOFs MOFOUR: uma abordagem
integrada com DFT, monte carlo, dinâmica molecular e
parametrização**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Ferreira de Lima

Coorientador: Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

T693e Torres, Herick Ribeiro.
2025 [manuscrito] : estudo computacional da separação de gás natural em APMOFs MOFOUR
D [manuscrito] : uma abordagem integrada com DFT, Monte Carlo, dinâmica molecular e parametrização / Herick Ribeiro Torres. 2025.
125 f. : il., gráfs., tabs.

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

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

Bibliografia: f. 89-98.
Inclui apêndices e anexos.

1. Físico-química – Teses. 2. Gás natural – Teses. 3. Gases – Absorção e adsorção – Teses. 4. Dinâmica molecular – Teses. 5. Funcionais de densidade – Teses. 6. Monte Carlo, Método de – Teses. I. Lima, Guilherme Ferreira de, Orientador. II. Abreu, Heitor Avelino de, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

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



**"Estudo Computacional da Separação de Gás Natural em APMOFs MOFOUR:
Uma Abordagem Integrada com DFT, Monte Carlo, Dinâmica Molecular e
Parametrização"**

Herick Ribeiro Torres

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Guilherme Ferreira de Lima - Orientador
UFMG

Prof. Heitor Avelino de Abreu - Coorientador
UFMG

Profa. Roberta Pereira Dias
UFPE

Prof. Willian Xerxes Coelho Oliveira
UFMG

Belo Horizonte, 21 de julho de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Professor do Magistério Superior**, em 21/07/2025, às 17:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 21/07/2025, às 20:32, 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 **Roberta Pereira Dias, Usuária Externa**, em 22/07/2025, às 16:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Willian Xerxes Coelho Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 23/07/2025, às 10:32, 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 **4395027** e o código CRC **23F49141**.

Dedico este trabalho à memória de minha mãe-avó Josete de Brito Ribeiro que sempre me protegeu e foi uma das principais pessoas que moldou meu caráter. Esta caminhada é apenas o começo do que lhe prometi, um longo caminho ainda está aguardando para ser explorado.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pelo caminho que Ele me concedeu, esta é a realização de um sonho que cultivo desde o ensino médio. Agradeço também à minha mãe, que me concedeu a dádiva da vida e é um exemplo de força que tomo para mim. Ao meu irmão, que serviu como bússola em vários momentos e que sempre me motiva a dar o meu melhor. Ao meu cachorro, por quem tenho tanto amor e não vejo a hora de reencontrar. Ao meu tio e ao meu padrasto, que seguraram uma barra pesada quando passamos por momentos difíceis e também me ofereceram lições de vida valiosas. À minha avó Severina que sempre me ajudou. À minha família, amo todos vocês.

Agradeço ao Guilherme, meu orientador, por me instruir e me dar oportunidades para crescer como pessoa e como cientista. Os pepinos e bombas que ele arruma são os melhores, com diversão garantida, asseguro dar o meu melhor para chegarmos ainda mais longe. Ao Heitor, meu coorientador, que me instruiu e me ajudou demais nessa jornada.

Agradeço ao professor Julio Cosme, por me ajudar e colaborar com o caminhar da pesquisa. Graças às suas contribuições, pude aprender mais ferramentas e aprofundar ainda mais o conhecimento.

Aos amigos que fiz dentro da UFMG e que extrapolaram a cerca acadêmica: Gabi, pelos filmes, conversas aleatórias e as discussões sem nexos (isso me diverte demais); Selma e Cláudia, pelos papos, jogatinas e bicicletadas nos fins de semana, o caos e a diversão são sempre garantidos. Esther, Gustavo, Mateus e Rodrigo, pelas conversas, jogatinas e rolês aleatórios, toda segunda, um “bom dia” diferente.

Agradeço imensamente a todos do GPQIT, às três Ana's, Amós, Edson, Guilherme, Júlia, Pedro e Tércio. Sem dúvidas, foi o melhor laboratório que eu poderia ter escolhido. Os papos pós-almoço, conversas, rolês aleatórios, o pão de queijo na engenharia e os encontros e reuniões realizados fizeram a ciência ser divertida e o ambiente laboratorial, mais feliz.

Agradeço ao Walber por me ajudar com dúvidas e discutir comigo assuntos referentes a minha pesquisa.

Aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES e FAPEMIG e à UFMG que são responsáveis por dar condições e espaço para a ciência ser realizada. Ao projeto ACQUA e Renovamin, pela disponibilidade dos recursos computacionais.

Agradeço à Bárbara por me recepcionar nos primeiros dias em Minas Gerais, e ao pessoal da república, com quem construí boas amizades. A adaptação em Belo Horizonte só foi tranquila graças a vocês por promoverem saídas, bons papos e incríveis momentos de jogatina (em um emulador de Switch ou em jogos de mesa). Vocês são demais.

Agradeço à banca pela colaboração e pelo aceite em avaliar e contribuir com meu trabalho. Em especial à professora Roberta Pereira Dias, que, foi responsável por me iniciar no mundo da teórica lá na UFPE.

Agradeço às professoras da UFPE, Ana, minha orientadora de TCC, e Ariane que me incentivaram e encorajaram a vir para cá, vocês foram peças fundamentais para essa conquista. Por fim, mas não menos importante, agradeço a todos que fazem parte da minha vida: Vitória, Ju, Dani, Julio, Josevan, Axel, Vinicius... A lista é muito grande e se fosse possível, escreveria outra dissertação só com agradecimentos a todas as pessoas que estiveram presentes, de alguma forma, nessa caminhada.

Obrigado a todos!

Quando está de acordo com a natureza, o nosso “dono interior” adota, em relação aos acontecimentos, uma atitude tal que sempre, e com facilidade, pode adaptar-se às possibilidades que lhe são dadas. Não tem predileção por nada predeterminado, mas se lança instintivamente frente o que lhe é apresentado, com prevenção, e converte em seu favor inclusive o que lhe era obstáculo. Como o fogo, quando se apropria dos objetos que caem sobre ele, sob os quais uma pequena chama haveria sido apagada. Mas um fogo resplandecente com grande rapidez se familiariza com o que se encontra sobre ele e o consome totalmente levantando-se a maior altura com esses novos escombros.

Marco Aurélio, *Reflexões*, Livro IV, §1.

Resumo

Materiais cristalinos altamente porosos, conhecidos como *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) ou *Porous Coordination Polymers* (PCPs), constituem uma classe de compostos com aplicações em diversas áreas. Esses materiais apresentam grande potencial para aplicações eletroquímicas, armazenamento de gases, condutividade, sensores ópticos, entre outros. A versatilidade das MOFs deve-se principalmente à possibilidade de ajustar suas características estruturais por meio da escolha de diferentes metais ou *clusters* metálicos, denominados Unidades de Construção Secundárias (SBUs), além de diversos ligantes orgânicos (espaçadores) durante a síntese. Uma subclasse importante, os *Anion Pillared Metal-Organic Frameworks* (APMOFs), incorpora ânions inorgânicos que permitem a separação de gases com base no diâmetro cinético, gerando um “efeito peneira”. Além disso, os sítios ativos presentes nesses materiais atuam como eficientes aceptores de ligações de hidrogênio, melhorando a seletividade para o gás-alvo no processo desejado. Essa adaptabilidade estrutural possibilita a produção de materiais com funções específicas. Neste trabalho, investigamos as APMOFs CrOFOUR-1-Ni e MoOFOUR-1-Ni, projetadas para a separação de gases de relevância industrial. Esses materiais foram previamente descritos na literatura e demonstraram alta seletividade e afinidade pelo CO₂ em comparação com outros gases. Estudamos as interações entre CO₂, N₂ e CH₄ — respaldadas por dados experimentais —, bem como extrapolações para outros gases como C₂H₆ e C₃H₈, e para faixas de pressão mais elevadas. Realizamos a análise da estrutura eletrônica por meio de cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com condições de contorno periódicas, utilizando o pacote *Quantum ESPRESSO 7.2*. Isso incluiu a obtenção de estruturas otimizadas, extração do parâmetro de Hubbard, análise da estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados parciais (PDOS). Em seguida, visando aprimorar a descrição dos fenômenos em simulações clássicas, realizamos a parametrização dos parâmetros de Lennard-Jones (LJ) para o molibdato. Utilizamos o software *RASPA* para realizar simulações clássicas de Monte Carlo, construindo isotermas de adsorção dos gases mencionados a partir de supercélulas baseadas nas estruturas otimizadas, além de calcular as entalpias de adsorção. Também analisamos misturas binárias desses gases para avaliar a seletividade das MOFs em diferentes frações molares. Adicionalmente, realizamos simulações de dinâmica molecular para investigar o comportamento molecular ao longo do tempo, utilizando ferramentas como deslocamento quadrático médio (MSD), função de distribuição radial (RDF) e função de autocorrelação das velocidades (VACF). Análises de interações não covalentes (NCI) foram conduzidas para compreender os mecanismos de seletividade e interação adsorvente-adsorbato, juntamente com cálculos de energias de adsorção em nível quântico. Por fim, as estruturas mostram potencial para adsorção das espécies como CO₂ e C₃H₈, além de que a parametrização se faz necessária para a descrição dos sistemas na mecânica clássica.

Palavras-chave: APMOFs; adsorção de gás; DFT; mecânica molecular; parametrização.

Abstract

Highly porous crystalline materials, known as *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) or *Porous Coordination Polymers* (PCPs), represent a class of compounds with applications across multiple fields. These materials exhibit great potential for electrochemical applications, gas storage, conductivity, optical sensing, among others. The versatility of MOFs arises primarily from the ability to tune their structural characteristics through the selection of different metals or metal clusters, known as Secondary Building Units (SBUs), along with a variety of organic linkers (spacers) during synthesis. An important subclass, the *Anion Pillared Metal-Organic Frameworks* (APMOFs), incorporates inorganic anions that enable gas separation based on kinetic diameter, resulting in a molecular sieving effect. Moreover, the active sites in these materials act as efficient hydrogen bond acceptors, enhancing selectivity for the target gas in the desired process. This structural adaptability enables the development of materials with specific functionalities. In this work, we investigate the APMOFs CrOFOUR-1-Ni and MoOFOUR-1-Ni, designed for the separation of industrially relevant gases. These materials have been previously reported in the literature and have demonstrated high selectivity and affinity for CO₂ in comparison to other gases. We studied the interactions between CO₂, N₂, and CH₄—supported by experimental data—as well as extrapolations to other gases such as C₂H₆ and C₃H₈, and to higher pressure ranges. We performed electronic structure analysis using periodic-boundary Density Functional Theory (DFT) calculations with the *Quantum ESPRESSO 7.2* package. This included geometry optimizations, extraction of the Hubbard U parameter, and analysis of band structure, density of states (DOS), and projected density of states (PDOS). To improve the description of phenomena in classical simulations, we parametrized Lennard-Jones (LJ) parameters for molybdate. Classical Monte Carlo simulations were carried out with the *RASPA* software to construct adsorption isotherms for the gases mentioned, using supercells based on the optimized structures, and to compute adsorption enthalpies. Binary mixtures were also analyzed to evaluate MOF selectivity under different molar compositions. Additionally, molecular dynamics simulations were performed to investigate molecular behavior over time, employing tools such as mean squared displacement (MSD), radial distribution function (RDF), and velocity autocorrelation function (VACF). Non-covalent interaction (NCI) analyses were conducted to understand the mechanisms behind selectivity and adsorbent–adsorbate interactions, alongside quantum-level adsorption energy calculations. Finally, the structures show potential for the adsorption of species such as CO₂ and C₃H₈, and parametrization was found to be essential for accurately describing these systems within classical mechanics.

Keywords: APMOFs; gas adsorption; DFT; molecular mechanics; parametrization.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Fornecimento mundial de energia de 1990 - 2021. Fonte: International Energy Agency.	24
Figura 2 – Ilustração simplificada da arquitetura de uma <i>MOF</i> . Elaborada pelo autor.	26
Figura 3 – Número de publicações anuais sobre <i>Metal–Organic Frameworks</i> . Fonte: <i>Web of Science</i> . ^[47]	27
Figura 4 – Representação da construção de uma <i>APMOF</i> com a topologia <i>pcu</i> . Figura adaptada e autorizada da referência. ^[48]	27
Figura 5 – Esquema ilustrando a convenção de nomenclatura das <i>APMOFs</i> . Figura adaptada e autorizada da referência ^[48]	27
Figura 6 – Representação esquemática da construção de um pseudopotencial $V_{ps}(r)$ e de sua pseudofunção de onda $\phi(r)$, que substituem o potencial de Coulomb real $V_{Coul}(r)$ e a função de onda real $\psi(r)$, respectivamente. Figura retirada da referência. ⁹³	38
Figura 7 – Visualização das Interações Não-Covalentes em um Sistema Molecular com Base na Função de Redução de Gradiente. Figura adaptada da referência. ¹⁴¹	41
Figura 8 – Interações Não Ligadas: Representação Gráfica dos Potenciais. Imagem adaptada da referência. ¹⁰⁴	44
Figura 9 – Representação esquemática do critério de aceitação de configurações no algoritmo de Metropolis. Para $\Delta U \leq 0$ (região verde), o movimento é sempre aceito. Para $\Delta U > 0$ (região azul), a aceitação depende da comparação entre o fator de Boltzmann $e^{-\Delta U/k_B T}$ e um número aleatório $r \in [0, 1]$. No exemplo da figura, uma tentativa com $\Delta U/k_B T = 2$ só será aceita se o valor sorteado de r estiver abaixo da curva. Adaptado da Referência. ¹¹¹	50
Figura 10 – CrOFOUR-1-Ni (cima) e MoOFOUR-1-Ni (baixo): Redução do grupo <i>R32</i> (à esquerda) para <i>P1</i> (à direita). Legenda para átomos: Carbono (cinza), Hidrogênio (branco), Nitrogênio (azul), Oxigênio (vermelho), Níquel (Verde), Cromo (Azul metálico) e Molibdênio (Verde escuro).	58
Figura 11 – Estrutura de Bandas <i>CrOFOUR-1-Ni</i> : À esquerda sem os parâmetros de Hubbard implementado, à direita os parâmetros de Hubbard implementado.	59
Figura 12 – Estrutura de Bandas <i>MoOFOUR-1-Ni</i> : À esquerda sem os parâmetros de Hubbard implementado, à direita os parâmetros de Hubbard implementado.	59
Figura 13 – Densidade de estados projetada (PDOS) dos sítios aniônicos CrO_4^{2-} da <i>MOF CrOFOUR-1-Ni</i> . a) Sítio circulado em azul; b) Sítio circulado em vermelho e c) Sítio circulado em verde.	60

Figura 14 – Densidade de estados projetada (PDOS) dos sítios aniônicos MoO_4^{2-} da <i>MOF MoOFOUR-1-Ni</i> . a) Sítio circulado em azul; b) Sítio circulado em vermelho e c) Sítio circulado em verde.	61
Figura 15 – Isotermas de adsorção dos componentes puros a 298 K. Dados experimentais retirados da referência. ⁶⁰	63
Figura 16 – Isotermas de adsorção extrapoladas para diferentes gases no intervalo de 0,6 a 1027,38 kPa.	64
Figura 17 – Seletividade do CO_2 prevista pela Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST) para misturas binárias $CO_2:CH_4$ e $CO_2:N_2$ na <i>CrOFOUR-1-Ni</i> a 298 K . . .	65
Figura 18 – a) Comportamento das isotermas de adsorção normalizadas em função da pressão para uma mistura representativa do gás natural, composta por frações molares de 0,85 para o CH_4 , 0,10 para o N_2 e 0,05 para o CO_2 , adsorvidos na estrutura <i>CrOFOUR-1-Ni</i> a 298 K; b) Evolução da seletividade IAST dos gases CO_2 e N_2 em relação ao CH_4 , em função da pressão, à mesma temperatura.	66
Figura 19 – Entalpias de adsorção em baixos regimes de pressão.	67
Figura 20 – Função de autocorrelação das velocidades para as moléculas de CH_4 , N_2 e C_2H_6	69
Figura 21 – Distribuição espacial das moléculas de C_2H_6 (em laranja) no interior da estrutura da <i>MOF</i> em simulação de dinâmica molecular com 8 moléculas. . .	71
Figura 22 – Função de autocorrelação das velocidades para as moléculas de CO_2 e C_3H_8	71
Figura 23 – Função de distribuição radial dos sistemas: a) N_2 , b) CH_4 e c) C_2H_6	72
Figura 24 – Função de distribuição radial dos sistemas: a) C_{CO_2} , b) O_{CO_2} , c) CH_3 do C_3H_8 , e d) CH_2 do C_3H_8	73
Figura 25 – Análise NCI com isosuperfícies de 0,6 u.a. a) Sistema CO_2 ; b) Sistema N_2 ; c) Sistema CH_4 ; d) Sistema C_2H_6 ; e) Sistema C_3H_8 . Legenda para átomos: Carbono (cinza), Nitrogênio (azul), Hidrogênio (branco), Oxigênio (vermelho), Níquel (verde), Cromo (azul acinzentado).	76
Figura 26 – Representação de uma supercélula da <i>CrOFOUR-1-Ni</i>	76
Figura 27 – Isoterma de adsorção a 298 K: Experimental x Parâmetros do UFF. Dados experimentais retirados da referência ⁶⁰	79
Figura 28 – Configurações inicial (acima) e final (abaixo) do sistema $MoO_4^{2-}-CH_4$ durante o scan de afastamento. Legenda dos átomos: carbono (cinza), hidrogênio (branco), oxigênio (vermelho) e molibdênio (verde escuro).	80
Figura 29 – Curva de energia potencial entre o ânion MoO_4^{2-} e o metano (CH_4) em função da distância Mo–C. Os pontos pretos correspondem aos valores obtidos via DFT. As curvas representam os ajustes clássicos: Lennard-Jones (azul), interação Coulombiana (verde) e a soma total (vermelho). A faixa vermelha indica a incerteza associada ao ajuste.	81

Figura 30 – Comparação das isotermas de adsorção do CH_4 geradas com os dados experimentais, ⁶⁰ utilizando os parâmetros do UFF e os obtidos via parametrização.	82
Figura 31 – Comparação das isotermas de adsorção do CO_2 geradas com os dados experimentais, ⁶⁰ utilizando os parâmetros do UFF e os obtidos via parametrização do sistema com CH_4	83
Figura 32 – Curva de energia potencial entre o ânion MoO_4^{2-} e o CO_2 em função da distância Mo–C. Os pontos pretos correspondem aos valores obtidos via DFT. As curvas representam os ajustes clássicos: Lennard-Jones (azul), interação Coulombiana (verde) e a soma total (vermelho). A faixa vermelha indica a incerteza associada ao ajuste.	84
Figura 33 – Comparação das isotermas de adsorção do CO_2 com os dados experimentais, ⁶⁰ utilizando os parâmetros do UFF e os obtidos via parametrização com CH_4 e CO_2	85
Figura 34 – Curvas de energia potencial entre os fragmentos MoO_4^{2-} e CO_2 . A esquerda com o carbono do CO_2 direcionado para o molibdato, à direita com o oxigênio do CO_2 direcionado para o molibdato.	86
Figura 35 – Densidade de estados total (DOS) para a estrutura <i>CrOFOUR-1-Ni</i>	100
Figura 36 – Densidade de estados total (DOS) para a estrutura <i>MoOFOUR-1-Ni</i>	100
Figura 37 – Layout inicial.	101
Figura 38 – Seleção do formato do arquivo.	102
Figura 39 – Preparação no ORTEP.	102
Figura 40 – Preparação do arquivo no ORTEP.	103
Figura 41 – Criação da célula unitária pelo ORTEP.	103
Figura 42 – Criação do <i>shelx_1.ins</i>	104
Figura 43 – Seleção do <i>shelx_1.ins</i>	104
Figura 44 – Criação do ambiente no ORTEP.	105
Figura 45 – Caminho para editar o .INS	105
Figura 46 – Editor de texto do WinGX	106
Figura 47 – Seleção para a transformação da célula	106
Figura 48 – Layout para a seleção da matriz de transformação.	107
Figura 49 – Transformação concluída.	107
Figura 50 – Edição do arquivo <i>new.ins</i>	107
Figura 51 – Geração da célula primitiva.	108
Figura 52 – Célula unitária aberta no programa Mercury.	108
Figura 53 – Difractogramas <i>CrOFOUR-1-Ni</i> : à esquerda, estrutura no grupo espacial <i>R32</i> ; à direita, estrutura no grupo <i>P1</i>	109
Figura 54 – Difractogramas <i>MoOFOUR-1-Ni</i> : à esquerda, estrutura no grupo espacial <i>R32</i> ; à direita, estrutura no grupo <i>P1</i>	109

Figura 55 – Difrátogramas <i>CrOFOUR-I-Ni</i> , grupo <i>PI</i> : à esquerda, estrutura não otimizada; à direita, estrutura otimizada.	109
Figura 56 – Difrátogramas <i>MoOFOUR-I-Ni</i> , grupo <i>PI</i> : à esquerda, estrutura não otimizada; à direita, estrutura otimizada.	110
Figura 57 – Parâmetros ajustados para a isoterma de Freundlich-Langmuir a 273 K	113
Figura 58 – Parâmetros ajustados para a isoterma de Freundlich-Langmuir a 283 K. . . .	113
Figura 59 – Mapa de interação não covalente (NCI) para a molécula de CH ₄	115
Figura 60 – Mapa de interação não covalente (NCI) para a molécula de C ₂ H ₆	115
Figura 61 – Mapa de interação não covalente (NCI) para a molécula de C ₃ H ₈	116
Figura 62 – Mapa de interação não covalente (NCI) para a molécula de N ₂	116
Figura 63 – Mapa de interação não covalente (NCI) para a molécula de CO ₂	117
Figura 64 – Estrutura do arquivo de entrada	120

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades físico-química dos gases a 1 atm. ^[22,28,30]	25
Tabela 2 – Escalonamento formal do custo computacional para diferentes métodos pós-HF, em função do número de funções utilizadas (M) na representação dos orbitais. Adaptado da referência. ⁶⁵	31
Tabela 3 – Hierarquia dos funcionais de troca e correlação na escada de Jacob. Adaptado da referência. ^{65,76}	35
Tabela 4 – Variáveis fixadas nos principais ensembles estatísticos. Adaptado da referência. ⁶⁶	46
Tabela 5 – Parâmetros de Lennard-Jones para <i>CrOFOUR-I-Ni</i>	55
Tabela 6 – Parâmetros de Lennard-Jones para as moléculas	55
Tabela 7 – Parâmetros de cálculo para os sistemas estudados.	57
Tabela 8 – Parâmetros de Hubbard para os sistemas estudados.	59
Tabela 9 – Parâmetros estruturais experimentais e teóricos para as estruturas <i>CrOFOUR-I-Ni</i> e <i>MoFOUR-I-Ni</i>	61
Tabela 10 – Parâmetros estruturais obtidos a partir do CIF da supercélula no iRASP.	62
Tabela 11 – Entalpias e energias internas de adsorção a 298 K e 102,737 kPa	67
Tabela 12 – Coeficientes de difusão para diferentes cargas.	69
Tabela 13 – Energias de adsorção (ΔE_{ads}) e distâncias entre o átomo de cromo do ânion cromato e as moléculas adsorvidas (Cr-X), obtidas por DFT.	75
Tabela 14 – Parâmetros estruturais da <i>MoOFOUR-I-Ni</i> obtidos a partir do CIF da supercélula no iRASP.	78
Tabela 15 – Parâmetros de Lennard-Jones para <i>CrOFOUR-I-Ni</i> e <i>MoOFOUR-I-Ni</i>	79
Tabela 16 – Parâmetros de Lennard-Jones para <i>MoOFOUR-I-Ni</i> obtidos a partir da parametrização com CH_4	81
Tabela 17 – Parâmetros de Lennard-Jones para <i>MoOFOUR-I-Ni</i> obtidos a partir da parametrização com CO_2	84
Tabela 18 – Energia total (Ry) para diferentes valores de ECUTWFC.	111
Tabela 19 – Módulo da variação de energia ($ \Delta E $) entre diferentes ECUTWFC consecutivos.	111
Tabela 20 – Energia total (Ry) para diferentes malhas de PONTOS K.	111
Tabela 21 – Módulo da variação de energia ($ \Delta E $) entre diferentes malhas de PONTOS K consecutivos.	111
Tabela 22 – Parâmetros ajustados para a isoterma de Freundlich-Langmuir a 298 K	112
Tabela 23 – Parâmetros ajustados para a isoterma de Freundlich-Langmuir a 273 K	112
Tabela 24 – Parâmetros ajustados para a isoterma de Freundlich-Langmuir a 283 K	112

Tabela 25 – Cargas absolutas adsorvidas (em cm ³ /g) para cada componente da mistura representativa do gás natural (CH ₄ 85%, CO ₂ 5% e N ₂ 10%) em função da pressão (kPa), a 298 K, na <i>CrOFOUR-I-Ni</i>	114
Tabela 26 – Cargas parciais retiradas por cada parametrização	118

Lista de abreviaturas e siglas

APMOFs	Redes Metalorgânicas Pilarizadas por Ânions
B3LYP	Funcional híbrido de Becke, 3 parâmetros, com Lee-Yang-Parr
BFGS	Algoritmo de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno
CC	Método <i>Coupled Cluster</i>
CI	Interação Configuracional
CIF	Arquivo de Informação Cristalográfica
COP29	29ª Conferência das Partes da UNFCCC
D2, D3BJ	Correções de Dispersão de Grimme (versões 2 e 3 com Becke-Johnson)
D3	Correção de Dispersão de Grimme de Terceira Ordem
DFPT	Teoria de Perturbação da Teoria do Funcional da Densidade
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DFT+U	DFT com Correção de Hubbard
DOS	Densidade de Estados
fs	Femtosegundo
GEE	Gases de Efeito Estufa
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
Gt	Gigatoneladas
GTO	Função do Tipo Gaussiana
HF	Método de Hartree-Fock
HFCs	Hidrofluorcarbonos
HVF	Fração de Volume Vazio de Hélio
IAST	Teoria da Solução Adsorvida Ideal
IEA	Agência Internacional de Energia
kPa	Quilopascal

LDA	Aproximação de Densidade Local
LJ	Lennard-Jones
M06-L	Funcional Meta-GGA da família M06
MC	Método Monte Carlo
MD	Dinâmica Molecular
meta-GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado de Ordem Superior
MOFs	Redes Metalorgânicas
MPn	Método de Møller-Plesset
MSD	Deslocamento Quadrático Médio
NCI	Interações Não Covalentes
NPT	Ensemble Isotérmico-Isobárico
ns	Nanosegundo
NVE	Ensemble Microcanônico
NVT	Ensemble Canônico
PBC	Condições Periódicas de Contorno
PCPs	Polímeros de Coordenação Porosos
PBE	Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof
PBE0	Funcional híbrido baseado no PBE
PDOS	Densidade de Estados Projetada
PES	Superfície de Energia Potencial
PW91	Funcional de Perdew-Wang (1991)
RDF	Função de Distribuição Radial
STO	Função do Tipo Slater
TPSS	Funcional Meta-GGA de Tao, Perdew, Staroverov e Scuseria
UFF	Campo de Força Universal
UNFCCC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima

VACF Função de Autocorrelação das Velocidades

μVT Ensemble Grande Canônico

Sumário

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVOS	29
2.1	Objetivo geral	29
2.1.1	Objetivos específicos	29
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	30
3.1	Mecânica quântica	30
3.1.1	Teoria quântica	30
3.1.2	Modelos eletrônicos baseados em densidade: de Drude a Thomas-Fermi-Dirac	31
3.1.3	Fundamentos da DFT: teoremas e equações	32
3.1.4	Funcionais de troca-correlação	34
3.1.5	Funções de base	36
3.1.6	Pseudopotenciais	37
3.1.7	Condições periódicas de contorno	37
3.1.8	Correções aos funcionais de troca e correlação: dispersão e correlação eletrônica localizada	38
3.1.9	Análise de interações não covalentes	40
3.2	Mecânica molecular	42
3.2.1	Fundamentos e campo de força	42
3.2.2	Fundamentos da mecânica estatística	45
3.2.3	Dinâmica molecular	46
3.2.4	Função de distribuição radial	47
3.2.5	Função de autocorrelação da velocidade	48
3.2.6	Desvio quadrático médio	48
3.2.7	Monte carlo	49
3.2.7.1	O método	49
3.2.8	Cálculo de propriedades - área superficial e acessibilidade do poro	50
3.2.9	Ensembles NVT e μ VT	51
3.2.10	Energia de adsorção	51
3.2.11	Teoria da solução adsorvida ideal (IAST)	52
4	METODOLOGIA	53
4.1	Detalhes computacionais	53
4.1.1	Estrutura e dados cristalográficos	53

4.1.2	Cálculo de estrutura eletrônica	53
4.1.3	Cálculos clássicos	54
4.1.4	Parametrização	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	Preparação da estrutura	57
5.2	<i>CrOFOUR-1-Ni</i>	62
5.2.1	Caracterização da superfície e dos poros	62
5.2.2	Isotermas de adsorção e análise termodinâmica na <i>CrOFOUR-1-Ni</i>	63
5.2.3	Dinâmica molecular	68
5.2.4	Energias de adsorção e análise das interações não covalentes - NCI	74
5.3	<i>MoOFOUR-1-Ni</i> e o processo de parametrização	77
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	87
	REFERÊNCIAS	89
	APÊNDICES	99
	APÊNDICE A – GRÁFICOS DE DENSIDADE DE ESTADOS	100
	APÊNDICE B – PROCESSO DE REDUÇÃO DE CÉLULA	101
	APÊNDICE C – DIFRATOGRAMAS SIMULADOS	109
	APÊNDICE D – TESTES DA ENERGIA DE CORTE E MALHA DE PONTOS K	111
	APÊNDICE E – AJUSTE DAS ISOTERMAS - <i>CROFOUR-1-NI</i>	112
	APÊNDICE F – VALORES ABSOLUTOS DA ISOTERMA REPRESENTATIVA DO GÁS NATURAL	114
	APÊNDICE G – ANÁLISE NCI	115
	APÊNDICE H – CARGAS PARCIAIS PARA CADA PARAMETRIZAÇÃO	118
	ANEXOS	119
	ANEXO A – CÓDIGO E MODELO DE <i>INPUT</i> PARA O PROCESSO DE PARAMETRIZAÇÃO	120

ANEXO B – ARTIGO PUBLICADO	123
ANEXO C – DIREITOS DE USO	124

1 INTRODUÇÃO

Em um contexto global de crescente preocupação com a crise climática e a poluição atmosférica, diversos esforços têm sido direcionados ao desenvolvimento de tecnologias sustentáveis. Dentre esses esforços, destacam-se dois marcos importantes: a assinatura do Protocolo de Kyoto, em 1997, e a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC), realizada em Paris, em 2015. O Protocolo de Kyoto consistiu em um acordo internacional com o objetivo de preservar florestas e outros sumidouros de carbono, visando à redução de 5,2% das emissões de gases de efeito estufa (GEE), com base nos níveis de 1990 — variação essa ajustada conforme o grau de industrialização de cada país. O acordo estabeleceu a diminuição de seis gases principais: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorcarbonos ($HFCs$), hexafluoreto de enxofre (SF_6) e perfluorcarbonos ($PFCS$).^[1, 2, 3]

Já o Acordo de Paris, firmado no âmbito da UNFCCC, propôs a limitação do aumento médio da temperatura global a menos de 2 °C em relação aos níveis pré-industriais, com esforços para restringir esse aumento a 1,5 °C. Essa meta visa a um planejamento estratégico para redução de emissões de GEE, passando das 55 gigatoneladas projetadas para 2030 a 40 gigatoneladas.^[4]

Mais recentemente, durante a 29ª Conferência das Partes (COP29), realizada em 2024 no Azerbaijão, os países membros chegaram a um acordo para estabelecer uma nova meta global de financiamento climático. A proposta visa apoiar, a partir de 2025, países em desenvolvimento no enfrentamento da crise climática, substituindo o compromisso anterior de mobilização de 100 bilhões de dólares por ano firmado no Acordo de Paris.^[5]

Nesse cenário, a transição energética e a busca por fontes alternativas ao uso de combustíveis fósseis tornaram-se pautas centrais na agenda internacional.^[6, 7] A principal justificativa reside na necessidade de mitigar as emissões de gases que intensificam o efeito estufa. Dados da *International Energy Agency* (IEA) indicam que 99,4% das emissões globais de CO_2 provêm do uso de combustíveis fósseis, sendo o carvão responsável por aproximadamente 45%, o petróleo por 33% e o gás natural por 21%. No mesmo período, verificou-se que cerca de 80% do fornecimento energético mundial é proveniente de fontes fósseis, enquanto apenas 20% correspondem a energia nuclear, biocombustíveis e outras fontes renováveis.^[8, 9]

Apesar dos esforços em prol de novas matrizes energéticas, os combustíveis fósseis continuam sendo a principal fonte de energia global (Figura 1). Essa preferência está atrelada, entre outros fatores, à sua alta eficiência energética: o gás natural apresenta rendimento de aproximadamente 44%, o petróleo 38% e o carvão 35%.^[10]

Diante desses desafios, diversas estratégias têm sido debatidas, entre as quais se destaca o uso do gás natural como combustível ponte — uma alternativa provisória para viabilizar a transição rumo a fontes de energia de baixa ou zero emissão.^[11, 12, 13] A IEA (2021) apontou

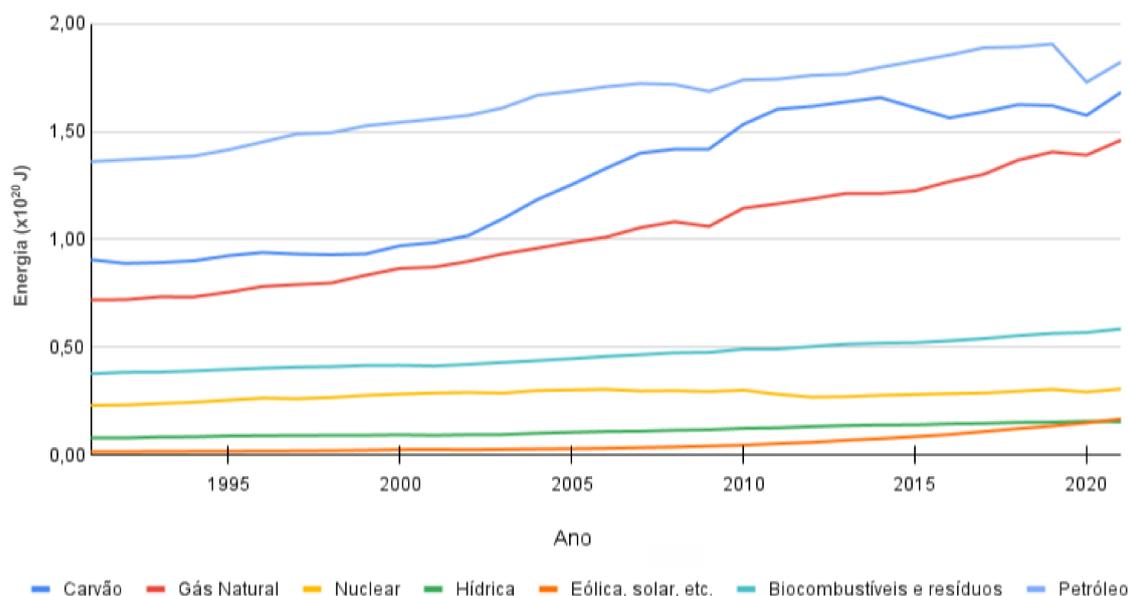


Figura 1 – Fornecimento mundial de energia de 1990 - 2021. Fonte: International Energy Agency.

que as emissões de CO_2 associadas ao uso de gás natural (cerca de 7,5 Gt) são quase metade das emissões atribuídas ao carvão (cerca de 15,1 Gt).^[8] Ademais, o gás natural apresenta ampla disponibilidade global, baixo custo de adaptação da infraestrutura industrial em comparação ao carvão, e elevada eficiência energética.^[13, 14]

Quanto à sua origem, o gás natural pode ser formado por três mecanismos principais: termogênico, biogênico e abiogênico.^[15, 16] No processo termogênico, o gás se forma em bacias sedimentares por meio da compactação de matéria orgânica sob ação de altas pressões e temperaturas, à medida que a profundidade aumenta.^[15, 17] O processo biogênico refere-se à produção de gás natural por atividade de bactérias metanogênicas sobre resíduos orgânicos.^[15, 17] Já no processo abiogênico, o metano é gerado em ambientes vulcânicos por meio da redução do CO_2 , promovida pela interação com minerais nas camadas abaixo da crosta terrestre.^[15, 17, 18]

No entanto, o gás natural não é considerado uma fonte renovável. Suas reservas tendem a esgotar-se com o tempo, especialmente diante da crescente demanda global. Como alternativa viável, o biogás surge como uma solução promissora, pois é renovável e possui composição química semelhante à do gás natural.^[19] O biogás é obtido por fermentação anaeróbica de materiais biodegradáveis, como esterco animal, efluentes industriais, resíduos agrícolas, restos alimentares, entre outros.^[19, 20, 21] Tal processo favorece a reutilização de resíduos, diminuindo o impacto ambiental decorrente do descarte inadequado.

Tanto o gás natural quanto o biogás são misturas gasosas com composições variáveis, determinadas pela origem, processo de formação e local de extração. Em ambos os casos, o metano (CH_4) é o componente majoritário e principal responsável pelo potencial energético dessas matrizes. O gás natural contém, em geral, entre 70% e 90% de CH_4 , enquanto o biogás

apresenta de 50% a 70%. Essa elevada fração de metano é fundamental para a geração de energia com menores emissões de CO_2 . Além do CH_4 , essas misturas podem conter hidrocarbonetos leves ($C_{2-4}H_s$), nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S).^[15, 17, 20, 21, 22]

A presença de dióxido de carbono (CO_2) no gás natural representa um desafio significativo para o seu transporte e utilização. Assim como outros gases ácidos, o CO_2 pode causar corrosão em dutos e sistemas de armazenamento, além de impactar negativamente a eficiência e a estabilidade do processo de combustão.^[23, 24, 25, 26]

Dessa forma, para viabilizar a utilização do gás natural como combustível, torna-se necessário adotar métodos de separação dos componentes presentes na matriz gasosa, com o objetivo de purificar o metano (CH_4) ou reduzir a presença de constituintes indesejados. Entre os métodos mais utilizados na indústria, destaca-se a destilação criogênica,^[22, 27, 28] que, embora amplamente consolidada, apresenta elevado custo operacional. Trata-se de um processo que opera sob baixas temperaturas, próximas a $-80,^\circ C$, e sob altas pressões. Nessa condição, a brusca redução da temperatura promove a condensação dos hidrocarbonetos de cadeia mais longa, permitindo sua separação do CH_4 .^[17, 29]

Além disso, outro desafio enfrentado está na semelhança das propriedades físico-químicas entre os hidrocarbonetos leves (C_{2-3}), como ponto de fusão, CO_2 e N_2 , como pressão crítica e diâmetro cinético, conforme apresentado na Tabela 1, o que representa mais um obstáculo no processo de separação dos constituintes presentes no gás natural.

Tabela 1 – Propriedades físico-química dos gases a 1 atm.^[22,28,30]

Propriedades	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	N_2	CO_2
Ponto de Fusão / ($^\circ C$)	-182,0	-182,8	-188,0	-209,9	-78,5*
Ponto de Ebulição / ($^\circ C$)	-161,6	-88,7	-42,1	-47,6	-
Temperatura Crítica / ($^\circ C$)	-82,59	19,89	96,68	-146,95	30,97
Pressão Crítica / (MPa)	4,599	4,872	4,248	3,398	7,374
Diâmetro Cinético / (Å)	3,8	4,4	5,1	3,6	3,3

*Temperatura em que o CO_2 sublima

Existem diversos processos de separação utilizados pela indústria, como a destilação criogênica, já citada anteriormente, os processos por absorção e o uso de membranas.^[29, 31] No entanto, uma alternativa que tem se tornado cada vez mais viável é o uso de processos físicos de adsorção, empregando materiais porosos. O investimento nesse tipo de tecnologia representa uma rota alternativa capaz de tornar o processo mais econômico — tanto em termos energéticos quanto de capital — além de mais ecológico.^[27, 32] Entre os principais materiais utilizados estão as zeólitas, o carbono ativado e os óxidos metálicos. No entanto, as redes metalorgânicas (MOFs, do inglês *Metal–Organic Frameworks*) têm se destacado como uma das alternativas mais promissoras para essa aplicação.^[27, 32, 33]

Em contraste com outros materiais, as *MOFs* — também chamadas de polímeros de



Figura 2 – Ilustração simplificada da arquitetura de uma *MOF*. Elaborada pelo autor.

coordenação porosos (PCPs, do inglês *Porous Coordination Polymers*) — apresentam grande versatilidade quanto às características estruturais. Esses materiais são redes cristalinas tridimensionais, cujas bases são formadas pela combinação de nós inorgânicos (íons metálicos) ou *clusters* metálicos — conhecidos como unidades secundárias de construção (SBUs, do inglês *Secondary Building Units*), que formam a estrutura do poro — e ligantes orgânicos, chamados de espaçadores, responsáveis por modular o tamanho do poro, ver Figura 2.^[22, 27, 34, 35, 36] A combinação desses componentes permite uma ampla diversificação estrutural, funcionalização da superfície e ajuste da topologia dos poros.^[36]

Dada essa vasta gama de possibilidades, as *MOFs* vêm sendo amplamente exploradas pela comunidade científica, com aplicações em diversas áreas, por exemplo, catálise,^[37, 38] armazenamento de energia,^[39, 40] separação de moléculas,^[41, 42] sensores químicos,^[43, 44] entre outras.^[27, 45, 46] Além disso, um levantamento realizado na plataforma *Web of Science*, considerando o período de 1990 a 2024, demonstra um crescimento exponencial no número de publicações científicas quando a palavra-chave utilizada é *Metal–Organic Frameworks*, conforme ilustrado na Figura 3.

Nesse contexto, destaca-se uma importante subclasse de *MOFs* com grande potencial para aumentar a seletividade nos processos de separação de gases. Essas estruturas são conhecidas como redes metalorgânicas pilarizadas por ânions (*APMOFs*, do inglês *Anion-Pillarized Metal–Organic Frameworks*). Sua construção baseia-se, geralmente, na combinação de nós metálicos com ligantes orgânicos, os quais são posteriormente conectados por pilares aniônicos inorgânicos. Como exemplo, pode-se observar a Figura 4, onde a junção de um ligante orgânico com o nó metálico forma uma rede bidimensional quadrada (*sql*, do inglês *square lattice*). Ao integrar um pilar aniônico, essa estrutura pode evoluir para uma rede tridimensional cúbica primitiva (*pcu*, do inglês *primitive cubic lattice*). Diversas outras topologias cristalinas podem ser obtidas, como *pcu-e*, *pto*, *mno*, *pcu-a*, entre outras, dependendo da combinação dos componentes da *APMOF*.^[48, 49, 50, 51]

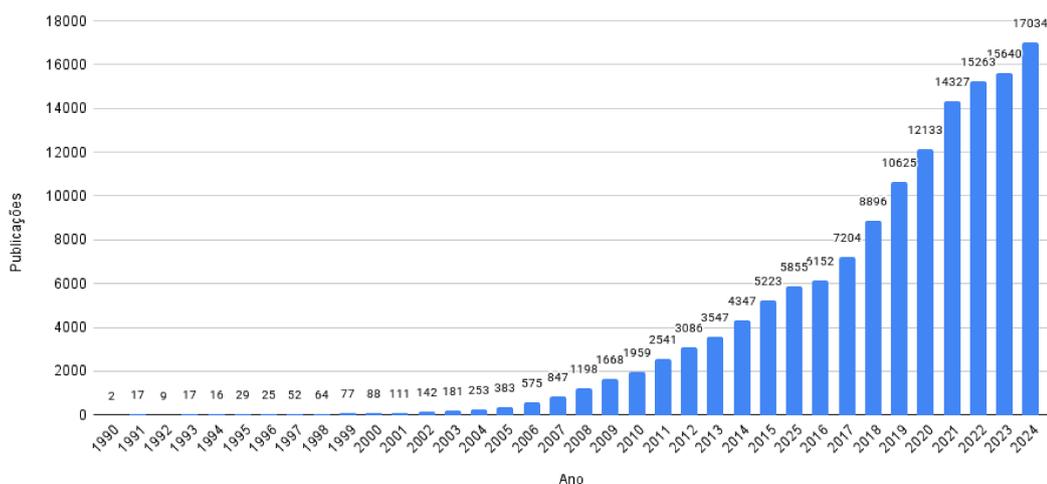


Figura 3 – Número de publicações anuais sobre *Metal–Organic Frameworks*. Fonte: *Web of Science*.^[47]

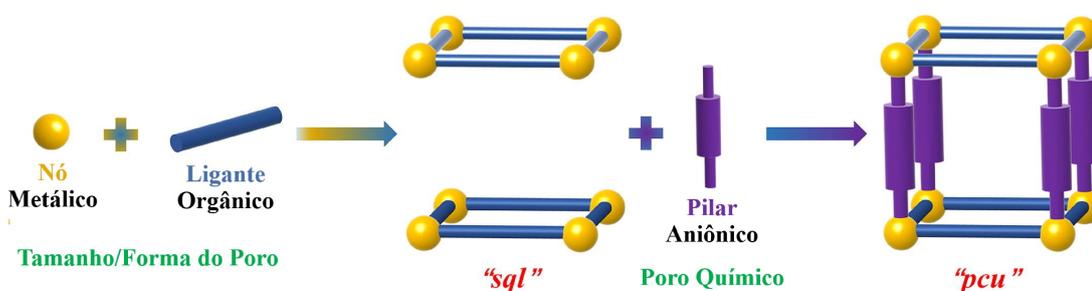


Figura 4 – Representação da construção de uma *APMOF* com a topologia *pcu*. Figura adaptada e autorizada da referência.^[48]

Além disso, as *APMOFs* seguem uma convenção de nomenclatura do tipo A–L–M ou A–L–M–i, em que "A" representa o pilar aniônico, "L" refere-se ao ligante orgânico (geralmente numerado em ordem cronológica), "M" corresponde ao centro metálico, e "i" indica a presença de interpenetração na rede, conforme ilustrado na Figura 5.

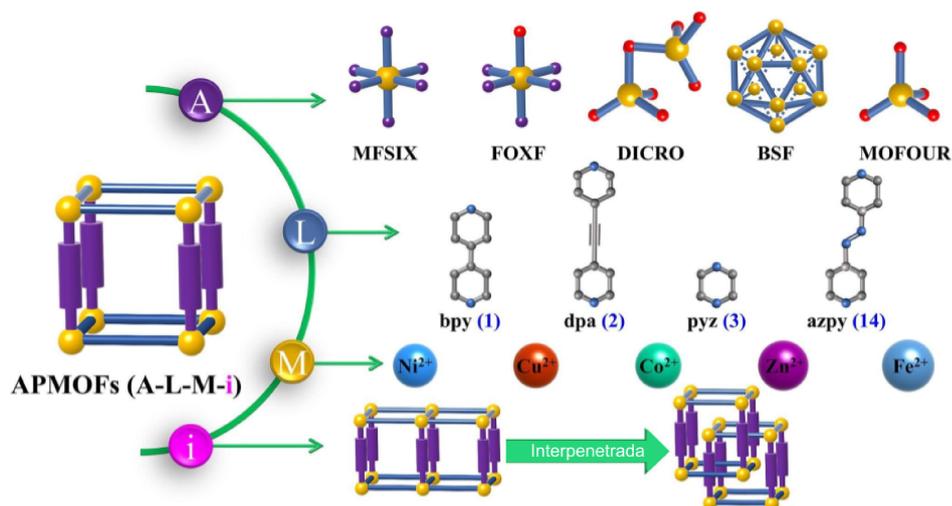


Figura 5 – Esquema ilustrando a convenção de nomenclatura das *APMOFs*. Figura adaptada e autorizada da referência.^[48]

Dessa forma, a incorporação de ânions à estrutura das *MOFs* representa um mecanismo adicional de seletividade, complementando os processos já estabelecidos, como separação cinética e exclusão por tamanho. Esses ânions podem atuar como sítios específicos de interação, especialmente como aceptores de ligações de hidrogênio, favorecendo a adsorção seletiva de moléculas por meio de interações direcionais com átomos de flúor ou oxigênio presentes nos pilares aniônicos.^[48, 52]

O estudo desse tipo de estrutura já é amplamente explorado na literatura, com várias séries de *APMOFs* relatadas por seu desempenho promissor em separação de gases. Entre elas, destaca-se a série *MFSIX*, especialmente as estruturas do tipo *SIFSIX*, como *SIFSIX-2-Cu*, *SIFSIX-2-Cu-i* e *SIFSIX-3-Cu*, reconhecidas por sua seletividade na separação de misturas como CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 .^[53, 54, 55] Também se destaca a série *FOXY*, que inclui estruturas do tipo *MFFIVE* ($M = Nb$ ou Al), como *NbOFFIVE-1-Ni*, *AlOFFIVE-1-Ni* e *NbOFFIVE-2-Cu-i*, aplicadas na separação de misturas próximas em tamanho e forma, como C_2H_2/C_2H_4 e C_3H_4/C_3H_6 .^[56, 57, 58]

Um outro viés importante é a investigação desses materiais sob a perspectiva computacional. Por meio de simulações baseadas em cálculos de estrutura eletrônica e métodos clássicos, torna-se possível caracterizar propriedades eletrônicas, além de investigar fenômenos com maior liberdade, sem a limitação imposta pela disponibilidade do material físico. Além disso, torna-se possível compreender os processos ao nível molecular, o que é fundamental para o desenvolvimento racional de materiais com propriedades otimizadas. Um exemplo disso são os estudos de Grigoletto e colaboradores,^[59] que analisaram a série *SIFSIX*. Nesse trabalho, foi possível caracterizar o volume acessível dos poros, sugerir potenciais processos de seletividade para misturas binárias como CH_4/C_3 , e identificar os principais sítios de interação entre as moléculas adsorvidas e a estrutura da *MOF*. Os autores também destacaram a relevância de interações específicas — entre hidrogênios dos hidrocarbonetos e átomos de flúor dos ânions SiF_6^{2-} —, além da influência da topologia da estrutura sobre o desempenho em separações como CH_4/N_2 .

Dessa forma, a variedade de pilares aniônicos e centros metálicos disponíveis nessa classe de materiais, aliada à possibilidade de ajustes estruturais finos, reforça o interesse contínuo pelas *APMOFs* como alternativas promissoras para aplicações em separação seletiva de gases. Neste contexto, a presente pesquisa propõe o estudo computacional da série *MOFOUR*, explorada por Mona H. Mohamed e colaboradores,^[60] com foco nas estruturas *CrOFOUR-1-Ni* e *MoOFOUR-1-Ni*. Essas estruturas apresentam topologia inédita do tipo *mmo*, composta por redes uninodais 6-conectadas e organizadas por meio de pilares inorgânicos angulares (MoO_4^{-2} ou CrO_4^{-2}) que conectam grades quadradas formadas por centros metálicos octaédricos e ligantes *bpe*, resultando em canais unidimensionais e porosidade permanente. Os autores também relataram estruturas elevada seletividade para captura de CO_2 mesmo em baixas pressões e concentrações, em misturas com N_2 e CH_4 .

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o processo de adsorção dos principais constituintes do gás natural na estrutura *CrOFOUR-1-Ni* e *MoOFOUR-1-Ni*.

2.1.1 Objetivos específicos

- Gerar e otimizar modelos periódicos e moleculares das estruturas de interesse;
- Investigar as propriedades eletrônicas das estruturas estudadas;
- Simular isotermas de adsorção dos gases selecionados;
- Analisar os mecanismos de difusão dos gases nos poros da *CrOFOUR-1-Ni*;
- Avaliar as interações entre os gases e o material;
- Realizar a parametrização dos parâmetros de Lennard-Jones para o íon molibdato na estrutura *MoOFOUR-1-Ni*, com o intuito de aprimorar a acurácia das simulações clássicas de dinâmica molecular.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Mecânica quântica

3.1.1 Teoria quântica

A Teoria Quântica constitui o alicerce fundamental para a descrição do comportamento da matéria em escala atômica e subatômica. Diferentemente da mecânica clássica, que se baseia em trajetórias determinísticas, a mecânica quântica descreve sistemas físicos por meio de funções de onda, Ψ , cujo módulo ao quadrado está relacionado à probabilidade de encontrar uma partícula em determinada região do espaço. A equação fundamental que rege esses sistemas é a equação de Schroedinger independente do tempo: ^[61]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano, E é a energia do sistema e Ψ a função de onda associada. Embora essa equação permita, em princípio, o tratamento completo de sistemas quânticos, sua aplicação prática restringe-se a sistemas contendo apenas um elétron.

Para superar essa limitação, diversos métodos aproximativos foram desenvolvidos. Dentre eles, destaca-se o método de Hartree-Fock, no qual o sistema de N elétrons é tratado de forma independente, por meio da construção de um determinante de Slater. ^[62] Apesar de ser uma boa aproximação inicial, o método negligencia o termo de correlação eletrônica, que é essencial para uma descrição precisa de propriedades eletrônicas.

Com o objetivo de incorporar essa correlação, surgiram os chamados métodos pós-Hartree-Fock, como os métodos perturbativos de Møller–Plesset (MP2, MP3, MPn), ^[63] os métodos do tipo *Coupled Cluster* (CCSD, CCSD(T), CCSDT, etc.) ^[64] e os métodos de interação configuracional (CI, CISD, etc.). ^[65, 66, 67] Esses métodos oferecem maior precisão na descrição eletrônica, mas seu custo computacional cresce de forma acentuada com o tamanho do sistema — mais especificamente, com o número de funções matemáticas utilizadas para representar os orbitais moleculares (ver Seção 3.1.5). A Tabela 2 apresenta o escalonamento formal associado a cada método.

Apesar de representarem avanços significativos, esses métodos tornam-se rapidamente inviáveis para sistemas maiores, como sólidos, superfícies ou moléculas contendo átomos de transição pesados, devido ao crescimento exponencial do custo computacional. Em função disso, buscou-se abordagens mais eficientes que ainda capturassem de forma razoável os efeitos da correlação eletrônica.

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*, DFT) surge

Tabela 2 – Escalonamento formal do custo computacional para diferentes métodos pós-HF, em função do número de funções utilizadas (M) na representação dos orbitais. Adaptado da referência.⁶⁵

Escala	Métodos CI	Métodos MP	Métodos CC (iterativos)
M^5	CIS	MP2	CC2
M^6	CISD	MP3	CCSD
M^7	MP4	—	CC3, CCSD(T)
M^8	CISDT	MP5	CCSDT
M^9	—	MP6	—
M^{10}	CISDTQ	MP7	CCSDTQ

justamente nesse contexto, como uma alternativa mais acessível. Ao invés de resolver diretamente a função de onda completa do sistema, a DFT reformula o problema quântico em termos da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, que depende apenas das coordenadas espaciais e não das coordenadas de todos os elétrons. Isso reduz drasticamente o número de variáveis do problema, permitindo o tratamento de sistemas com dezenas a centenas de átomos com custo computacional moderado e boa precisão.

3.1.2 Modelos eletrônicos baseados em densidade: de Drude a Thomas-Fermi-Dirac

Antes de partir para a formalização da Teoria do Funcional da Densidade, é válido compreender a trajetória conceitual que levou ao seu desenvolvimento. Uma das primeiras tentativas de descrever um sistema eletrônico com base na densidade pode ser associada à teoria proposta por Paul Drude, voltada à condução elétrica e térmica dos metais. Essa abordagem tratava os elétrons como partículas clássicas livres, utilizando a teoria cinética dos gases e desprezando as interações elétron-elétron e elétron-íon. Posteriormente, Sommerfeld refinou o modelo ao incorporar a estatística de Fermi-Dirac, conferindo uma distribuição quântica às velocidades eletrônicas. No entanto, mesmo com esses aprimoramentos, o modelo falhava em descrever propriedades fundamentais de materiais, como comportamento magnético e espectros ópticos. [68, 69, 70, 71]

Na sequência, surgiu o modelo de Thomas-Fermi, que combinava princípios da mecânica quântica com fundamentos da física estatística. Nele, os elétrons são tratados como um gás de Fermi ideal e não interagente, distribuído em uma densidade eletrônica contínua. [72, 73] A energia total do sistema pode ser expressa pela equação 3.2:

$$E_{\text{TF}}[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (3.2)$$

em que o primeiro termo representa a energia cinética aproximada ($C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$), o segundo descreve a interação da densidade com o potencial externo $v(\mathbf{r})$, e o terceiro termo corresponde à energia de repulsão clássica entre elétrons (energia de Coulomb).

Mais adiante, Dirac incorporou ao modelo de Thomas-Fermi um termo de troca baseado na aproximação de densidade homogênea, resultando no funcional de Thomas-Fermi-Dirac:

$$E_{\text{TFD}}[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}, \quad (3.3)$$

onde $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ é o coeficiente associado ao termo de troca. Essa formulação representou um avanço ao reduzir o número de variáveis envolvidas de $4N$ (três espaciais e uma de spin por elétron) para apenas três, relacionadas à densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Ainda assim, o modelo falhava em descrever adequadamente fenômenos como a estrutura eletrônica de camadas e a formação de ligações químicas.

Foi nesse cenário que Hohenberg e Kohn propuseram, na década de 1960, os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade, estabelecendo uma estrutura teórica mais robusta para descrever sistemas eletrônicos com maior fidelidade.

3.1.3 Fundamentos da DFT: teoremas e equações

A Teoria do Funcional da Densidade, surge com o objetivo de descrever sistemas eletrônicos de forma mais eficiente, sem necessidade de recorrer à função de onda de muitos corpos. A DFT reformula o problema em termos da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, que depende apenas das coordenadas espaciais. Seu desenvolvimento se baseia em dois teoremas fundamentais estabelecidos por Hohenberg e Kohn: ^[74]

- 1º Teorema: A densidade eletrônica do estado fundamental determina univocamente o potencial externo, e conseqüentemente todas as propriedades do sistema.
- 2º Teorema: O funcional de energia total é minimizado pela densidade eletrônica do estado fundamental.

Esses teoremas asseguram que a densidade contém toda a informação necessária sobre o sistema, permitindo a construção de funcionais de energia baseados em $\rho(\mathbf{r})$.

Posteriormente, Kohn e Sham propuseram uma formulação prática para a DFT, ^[75] introduzindo um sistema de referência composto por elétrons não interagentes que reproduz a mesma densidade eletrônica do sistema real. Esse sistema é resolvido a partir da equação de Schrödinger com um potencial local efetivo, e sua função de onda total é expressa por meio de um determinante de Slater construído a partir dos orbitais de um elétron:

$$\Psi_{\text{KS}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) & \psi_2^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}_2) & \psi_2^{\text{KS}}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N^{\text{KS}}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{\text{KS}}(\mathbf{r}_N) & \psi_2^{\text{KS}}(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N^{\text{KS}}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.4)$$

Cada orbital $\psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ satisfaz a equação de Kohn-Sham, análoga à equação de Schrödinger para um elétron:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

Na equação 3.5, o operador $-\frac{1}{2}\nabla^2$ representa a energia cinética de um elétron e $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo local, definido como:

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

onde $v(\mathbf{r})$ representa o potencial externo exercido pelos núcleos sobre os elétrons, o termo $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ corresponde ao potencial de Hartree, responsável pela repulsão eletrostática clássica entre os elétrons, e $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação, definido por:

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.7)$$

Esse último termo incorpora os efeitos não clássicos da interação eletrônica, além da diferença entre a energia cinética do sistema real e a do sistema de referência. A densidade eletrônica do sistema é obtida a partir dos orbitais de Kohn-Sham pela expressão:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.8)$$

Com essa separação, a energia total do sistema interagente pode ser escrita como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (3.9)$$

em que $T_s[\rho]$ representa a energia cinética exata dos elétrons não interagentes; $\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ é a energia de interação com o potencial externo; $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ corresponde à energia de Hartree; e $E_{\text{xc}}[\rho]$ representa a energia de troca e correlação.

Como o potencial efetivo $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ depende da densidade eletrônica, e esta, por sua vez, depende dos orbitais ψ_i obtidos a partir da equação de Kohn-Sham, a resolução desse sistema requer um procedimento iterativo conhecido como ciclo SCF (do inglês, *Self-Consistent Field*). Esse processo é descrito da seguinte forma:

1. Assume-se uma densidade eletrônica inicial $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$;
2. Calcula-se o potencial efetivo $V_{\text{KS}}^{(n)}(\mathbf{r})$ a partir da densidade $\rho^{(n)}(\mathbf{r})$;
3. Resolvem-se as equações de Kohn-Sham para obter os orbitais $\psi_i^{(n)}(\mathbf{r})$;
4. Atualiza-se a densidade: $\rho^{(n+1)}(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i^{(n)}(\mathbf{r})|^2$;
5. Verifica-se a convergência. Caso $|\rho^{(n+1)} - \rho^{(n)}| < \epsilon$, o processo é encerrado; do contrário, retorna-se ao passo 2.

A Teoria do Funcional da Densidade constitui uma abordagem eficiente para o tratamento de sistemas eletrônicos, pois reformula o complexo problema de muitos corpos em termos da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, uma função que depende apenas das coordenadas espaciais. Após a convergência do ciclo autoconsistente, a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e os orbitais de Kohn-Sham $\psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ são determinados, permitindo o cálculo da energia total do sistema por meio da seguinte expressão:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r})v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.10)$$

Com base nos teoremas de Hohenberg e Kohn, bem como nas equações formuladas por Kohn e Sham, a DFT é considerada uma teoria formalmente exata. Contudo, a exatidão prática dos resultados depende diretamente da qualidade com que o termo de troca e correlação $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ é representado. Como sua forma analítica exata é desconhecida, empregam-se funcionais aproximados para $E_{\text{xc}}[\rho]$, que buscam descrever, de maneira eficiente, os efeitos quânticos associados à interação entre elétrons.

3.1.4 Funcionais de troca-correlação

No contexto da DFT, a precisão dos resultados obtidos depende da escolha do funcional de troca e correlação $E_{\text{xc}}[\rho]$. Esse funcional tem como papel representar, de forma aproximada, os efeitos quânticos não clássicos da interação eletrônica, englobando as contribuições de troca, correlação, autointeração e a parte desconhecida da energia cinética do sistema interagente de elétrons. Como a forma analítica exata de $E_{\text{xc}}[\rho]$ é desconhecida, diferentes aproximações têm sido propostas para melhor descrever os sistemas de interesse físico e químico. [65, 66, 76]

Essas aproximações são comumente organizadas em uma hierarquia conhecida como “escada de Jacó” (do inglês, *Jacob’s Ladder*), como ilustrado na Tabela 3.

A aproximação LDA (Local Density Approximation) assume que a densidade eletrônica é localmente uniforme. Ela utiliza a energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons, sendo expressa conforme a equação 3.11:

Tabela 3 – Hierarquia dos funcionais de troca e correlação na escada de Jacob. Adaptado da referência.^{65,76}

Nível	Nome	Variáveis
1	Densidade Local (LDA)	ρ
2	GGA (Generalized Gradient)	$\rho, \nabla\rho$
3	Meta-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ ou τ
4	Híbrido-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ ou $\tau, HF\ exchange$
5	Duplamente Híbrido	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ ou $\tau, HF\ exchange, Virtual\ orbitals$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

A aproximação GGA (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*) inclui o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho$, o que permite descrever sistemas onde a densidade varia espacialmente como, por exemplo, moléculas. Entre os exemplos mais utilizados estão os funcionais PBE, BLYP e PW91.^[65, 77, 78, 79, 80]

A família meta-GGA adiciona mais complexidade ao incluir a densidade de energia cinética τ ou derivadas de ordem superior da densidade, como o laplaciano $\nabla^2\rho$. Alguns exemplos incluem os funcionais TPSS e M06-L.^[65, 81, 82]

Os funcionais híbridos incorporam uma fração da troca do método de Hartree-Fock (HF exchange), o que resulta em maior precisão na descrição de propriedades eletrônicas, embora aumente o custo computacional significativamente. Os funcionais B3LYP e PBE0 são exemplos representativos desta classe.^[65, 83, 84]

Os funcionais duplo-híbridos representam uma classe avançada dentro da DFT, pois incorporam explicitamente os orbitais de Kohn-Sham ocupados e virtuais (desocupados) no cálculo da correlação eletrônica. Esses funcionais combinam uma fração da energia de troca exata (Hartree-Fock), a energia de troca e correlação de um funcional semilocal (como GGA ou meta-GGA), e um termo adicional de correlação eletrônica obtido por métodos pós-Hartree-Fock, geralmente por meio da teoria de perturbação de segunda ordem (MP2). Em alguns casos, correções de ordem superior, como MP3, MP4 ou até mesmo métodos do tipo *Coupled Cluster*, também podem ser incluídas. Exemplos representativos dessa classe incluem o funcional B2PLYP e PBE0-DH.^[65, 85]

Além disso, muitos funcionais modernos incorporam correções empíricas de dispersão, como as de Grimme (D2, D3, D3BJ),^[86, 87, 88] que melhoram a descrição de interações de van der Waals. Para sistemas com elétrons desemparelhados ou orbitais localizados, funcionais LDA e GGA tendem a falhar na descrição da correlação local, sendo comum a adição do termo de Hubbard (DFT+U),^[89, 90, 91] enquanto que para interações de van der Waals usa-se frequentemente DFT-D3.^[65]

A acurácia dos resultados obtidos via DFT depende não apenas da escolha adequada do funcional de troca e correlação, mas também da maneira como os orbitais de Kohn-Sham são

representados numericamente. Para isso, utilizam-se funções de base, cuja escolha influencia diretamente a eficiência computacional e a precisão da solução das equações de Kohn-Sham.

3.1.5 Funções de base

As funções de base são utilizadas para expandir os orbitais eletrônicos no processo de resolução das equações de Kohn-Sham. Em DFT, os orbitais de Kohn-Sham $\psi_i(\mathbf{r})$ são representados como combinações lineares de funções previamente definidas. [65] Entre as principais abordagens estão as funções do tipo Slater (do inglês, *Slater Types Orbitals*, STOs), Gaussianas (do inglês, *Gaussian Types Orbitals*, GTOs) e ondas planas (do inglês, *plane waves*).

As funções tipo Slater (STO) possuem a forma

$$S_{nlm}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = A \cdot \mathbf{r}^{n-1} e^{-\zeta \mathbf{r}} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.12)$$

sendo bastante próximas ao comportamento real dos orbitais atômicos. No entanto, seu uso é limitado por conta do custo computacional elevado, uma vez que o cálculo de integrais envolvendo STOs é mais complexo.

As funções do tipo Gaussiana (GTO), por sua vez, são expressas com

$$G_{nlm}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = A \cdot \mathbf{r}^{n-1} e^{-\alpha \mathbf{r}^2} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (3.13)$$

Embora não representem com tanta precisão o decaimento exponencial real dos orbitais, as GTOs permitem uma simplificação computacional significativa nas integrais de sobreposição, sendo amplamente utilizadas em química quântica.

Já as ondas planas são amplamente empregadas em sistemas periódicos, como sólidos cristalinos. Nessa abordagem, os orbitais eletrônicos são descritos como

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_n(\mathbf{r}), \quad (3.14)$$

onde $u(\mathbf{r})$ é uma função periódica com a simetria da rede cristalina, conforme descrito pelo teorema de Bloch. [70, 92] Essa representação é especialmente vantajosa para cálculos com Condições de Contorno Periódicas (PBCs) e para o uso de transformadas de Fourier.

As funções STOs e GTOs são preferencialmente utilizadas em sistemas moleculares isolados, enquanto as ondas planas são a escolha padrão para o tratamento de sistemas periódicos e sólidos. Ao tratar sistemas contendo elementos pesados ou estruturas periódicas complexas, o uso de funções de base convencionais torna-se computacionalmente custoso. Nesse contexto, uma estratégia amplamente adotada é a utilização de pseudopotenciais, os quais substituem o potencial nuclear e os efeitos dos elétrons de núcleo por uma representação efetiva mais

suave, preservando a precisão nas regiões de valência e reduzindo substancialmente o custo dos cálculos.

3.1.6 Pseudopotenciais

Em simulações de sólidos baseadas em DFT, é comum a utilização de pseudopotenciais para tratar os elétrons do caroço (do inglês, *core electrons*), aqueles localizados mais próximos ao núcleo, permitindo que apenas os elétrons de valência sejam descritos explicitamente. Essa simplificação reduz significativamente o custo computacional, além de possibilitar a inclusão de efeitos relativísticos de forma aproximada. [93]

No contexto de funções de base gaussianas ou do tipo Slater, o número de integrais necessárias aumenta rapidamente com o número de elétrons, tornando os cálculos envolvendo elétrons de núcleo extremamente custosos. Já no caso de ondas planas, representar adequadamente os estados eletrônicos próximos ao núcleo exigiria um número muito elevado de funções. O uso de pseudopotenciais suaviza essa região do espaço, reduzindo o número necessário de integrais gaussianas, slaterianas e de ondas planas, tornando os cálculos mais viáveis computacionalmente.

Os pseudopotenciais podem ser classificados em três tipos principais. Os pseudopotenciais norma-conservativos (NC, do inglês, *Norm-Conserving*) [94] mantêm certas propriedades exatas dos orbitais reais, como a norma da função de onda dentro de um raio de corte, porém exigem valores mais altos de energia de corte. Os pseudopotenciais ultra-suaves (do inglês, *Ultrasoft Pseudopotential*, USPP) [95] introduzem maior flexibilidade na forma das funções de onda, permitindo o uso de energias de corte mais baixas. O método PAW (do inglês, *Projector Augmented-Wave*) [96] combina a eficiência computacional dos pseudopotenciais com a precisão de uma descrição mais fiel das funções de onda próximas ao núcleo.

A construção de um pseudopotencial envolve a substituição da função de onda real por uma pseudofunção que coincide com a função original além de um determinado raio de corte r_c . Essa substituição é ilustrada na Figura 6, onde se observa a suavização da região próxima ao núcleo sem perda significativa de precisão.

A escolha do tipo de pseudopotencial e da função de base deve ser feita com base nas características do sistema estudado, seja ele uma molécula isolada ou um sólido periódico, e nos requisitos de precisão desejados para as propriedades investigadas.

3.1.7 Condições periódicas de contorno

Para simular materiais periódicos, como sólidos cristalinos, utilizando apenas uma célula unitária, adota-se a técnica de Condições Periódicas de Contorno (PBC, do inglês *Periodic Boundary Conditions*). Essa abordagem consiste em replicar indefinidamente a célula unitária em todas as direções do espaço, criando um arranjo tridimensional contínuo que representa a estrutura infinita do material. [65, 70]

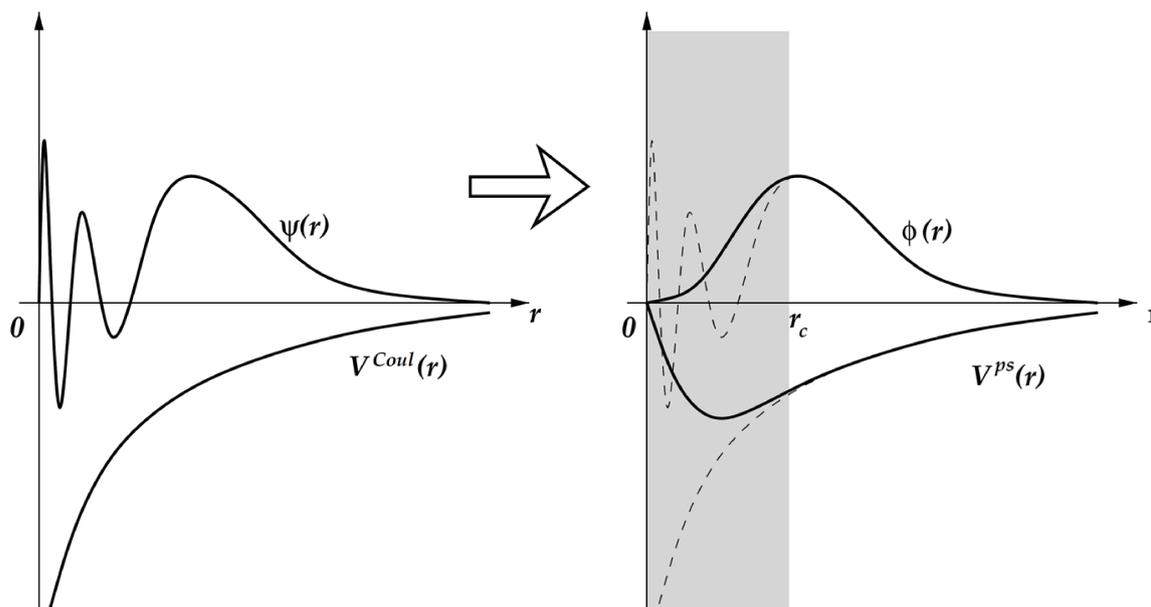


Figura 6 – Representação esquemática da construção de um pseudopotencial $V_{ps}(r)$ e de sua pseudofunção de onda $\phi(r)$, que substituem o potencial de Coulomb real $V_{Coul}(r)$ e a função de onda real $\psi(r)$, respectivamente. Figura retirada da referência.⁹³

Formalmente, essa periodicidade implica que qualquer propriedade física do sistema, como a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ ou uma função de onda $\psi(\mathbf{r})$, deve satisfazer a condição:

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

onde \mathbf{R} é um vetor de translação da rede cristalina. Essa relação reflete o fato de que a física do sistema é invariável sob deslocamentos inteiros da rede, permitindo tratar a célula unitária como uma amostra representativa do sistema total e eliminando efeitos de borda indesejados.

Essa condição é fundamental para a aplicação do teorema de Bloch (ver equação 3.14), o qual estabelece que os orbitais eletrônicos podem ser escritos como funções do tipo exponencial, com $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ apresentando a periodicidade da rede.

No contexto computacional, as PBCs permitem o uso eficiente de ondas planas como funções de base, facilitando a aplicação de transformadas de Fourier. Além disso, também são utilizadas em simulações clássicas, como dinâmica molecular e Monte Carlo, permitindo a investigação de propriedades como difusão, condutividade e estabilidade estrutural.

3.1.8 Correções aos funcionais de troca e correlação: dispersão e correlação eletrônica localizada

Alguns funcionais de troca e correlação utilizados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), especialmente os do tipo LDA e GGA, apresentam limitações conhecidas na descrição de dois aspectos cruciais para a modelagem precisa de muitos sistemas de interesse: (i) as interações

de dispersão (ou forças de van der Waals) e (ii) os efeitos de correlação eletrônica fortemente localizada, como aqueles observados em metais de transição, lantanídeos e seus óxidos. [65, 97, 98]

Para contornar essas deficiências, são frequentemente incorporadas correções adicionais aos cálculos de DFT, como a correção de dispersão proposta por Grimme (D3) e o formalismo DFT+ U , que introduz uma penalização energética para flutuações indevidas na ocupação de orbitais localizados, melhorando a descrição da correlação estática do tipo Coulomb nesse contexto. [86, 88, 89, 90]

Essas correções podem ser aplicadas de forma aditiva à energia total ou, em alguns casos, já se encontram integradas em funcionais mais avançados, como os do tipo meta-GGA ou híbridos com dispersão incluída explicitamente.

As interações de dispersão desempenham um papel essencial na estabilidade e conformação de moléculas e materiais, especialmente em sistemas onde predominam forças fracas, como na adsorção de gases, no empacotamento molecular e em interações intermoleculares. Como os funcionais locais ou semi-locais não capturam adequadamente os efeitos de correlação eletrônica de longo alcance, é necessário incluir correções específicas à energia total do sistema. [65]

O esquema de correção de dispersão proposto por Grimme [86, 88] introduz um termo empírico à energia total da DFT:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}, \quad (3.15)$$

onde E_{disp} representa a energia de dispersão adicionada a posteriori, baseada em somatórios de pares atômicos, com coeficientes empíricos C_n^{ij} , distância interatômica \mathbf{R}_{ij} , fatores de escala s_n e funções de suavização $f_{d,n}(\mathbf{R}_{ij})$ que evitam a dupla contagem de interações de curto alcance.

A versão D3, amplamente adotada, aprimora esse modelo ao incluir termos de ordem superior (como C_8, C_{10}) e, opcionalmente, interações de três corpos: [87]

$$E_{\text{disp}}^{\text{D3}} = -s_n \sum_{n=6,8,10,\dots} \sum_{i,j} \frac{C_n^{ij}}{\mathbf{R}_{ij}^n} f_{d,n}(\mathbf{R}_{ij}). \quad (3.16)$$

Essa abordagem apresenta boa precisão para sistemas fracamente ligados, com um custo computacional relativamente baixo, sendo amplamente utilizada em estudos de materiais e na química molecular.

Outro ponto de melhoria diz respeito à capacidade dos funcionais LDA e GGA em tratar sistemas com elétrons fortemente correlacionados, especialmente aqueles com orbitais localizados, como os orbitais d ou f encontrados em metais de transição e lantanídeos. Nesses casos, tais funcionais tendem a deslocalizar excessivamente a densidade eletrônica, resultando

em descrições incorretas da estrutura eletrônica — por exemplo, prevendo um comportamento metálico quando, na realidade, o material é um isolante.

Para lidar com essa limitação, adiciona-se uma correção do tipo Hubbard à energia total da DFT, resultando no método conhecido como DFT+ U . [89, 90, 91] O termo adicional penaliza as flutuações artificiais na ocupação dos orbitais localizados:

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + E_U, \quad (3.17)$$

onde E_U é dado, no formalismo de Dudarev, por: [99]

$$E_U = \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_{I,\sigma} \sum_{m,m'} \left(n_{mm'}^{I\sigma} - n_{mm'}^{I\sigma} n_{m'm}^{I\sigma} \right), \quad (3.18)$$

em que $n_{mm'}^{I\sigma}$ são os elementos da matriz de ocupação dos orbitais localizados no sítio I , com índices orbitais m, m' e índice de spin σ . O parâmetro $U_{\text{eff}} = U - J$ representa a interação de Coulomb efetiva entre os elétrons, sendo U o parâmetro de repulsão e J o termo de troca.

Uma dificuldade prática da abordagem DFT+ U está na escolha adequada do valor de U_{eff} , que pode ser estimado empiricamente, ajustado para reproduzir propriedades experimentais (como o *gap* eletrônico ou a estrutura magnética), ou calculado de forma *ab initio*. O método de *linear-response* [89] é uma técnica robusta que permite a determinação auto-consistente de U dentro do próprio formalismo da DFT, evitando dependência de parâmetros empíricos. Neste método, pequenas perturbações locais são aplicadas ao sistema, e a resposta da densidade eletrônica é utilizada para extrair o valor apropriado de U , refletindo com precisão o ambiente químico específico.

A correção DFT+ U é fundamental para descrever corretamente a estrutura eletrônica, os estados de spin, o comportamento magnético e as energias de formação de compostos contendo metais de transição, sendo amplamente aplicada no estudo de óxidos, MOFs e materiais magnéticos.

3.1.9 Análise de interações não covalentes

O método de análise de Interações Não Covalentes (NCI, do inglês, *Non-Covalent Interactions*) desempenha um papel essencial no estudo de interações fracas entre espécies químicas. Para investigá-las, utiliza-se a abordagem baseada no gradiente reduzido da densidade eletrônica (RDG, do inglês, *Reduced Density Gradient*), que permite identificar e caracterizar interações como ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e repulsões estéricas. [100, 101, 102]

A função RDG é definida por:

$$\text{RDG}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}},$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica no ponto \mathbf{r} . Essa função destaca regiões do espaço onde há variações sutis da densidade eletrônica, sendo particularmente sensível à presença de interações não covalentes.

Em regiões onde ocorrem interações intra ou intermoleculares, a RDG apresenta cavidades características associadas a pontos críticos da densidade. Em regiões de baixa densidade, a RDG tende a aumentar rapidamente devido à forte dependência com $\rho(\mathbf{r})$; no entanto, próximas aos pontos críticos, essa dependência torna-se dominada pelo gradiente $|\nabla\rho|$, fazendo com que a RDG assumira valores próximos de zero. Essa diminuição sinaliza o estabelecimento de interações fracas no sistema.

No entanto, a RDG isoladamente não distingue a natureza da interação. Para isso, examina-se a matriz Hessiana da densidade eletrônica, definida como:

$$\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3,$$

onde λ_1 , λ_2 e λ_3 são os autovalores ordenados da matriz Hessiana. Dentre eles, λ_2 é o mais informativo para determinar o tipo de interação: valores negativos de λ_2 ($\lambda_2 < 0$) indicam interações atrativas, valores positivos ($\lambda_2 > 0$) indicam repulsões, enquanto valores próximos de zero ($\lambda_2 \approx 0$) são associados a forças de dispersão.^[100, 101]

Assim, a análise NCI é frequentemente acompanhada do gráfico RDG *versus* $\text{sign}(\lambda_2)\rho$, que permite visualizar a natureza das interações conforme o comportamento da densidade e do segundo autovalor, ver Figura 7. Esse produto fornece uma assinatura qualitativa das interações:

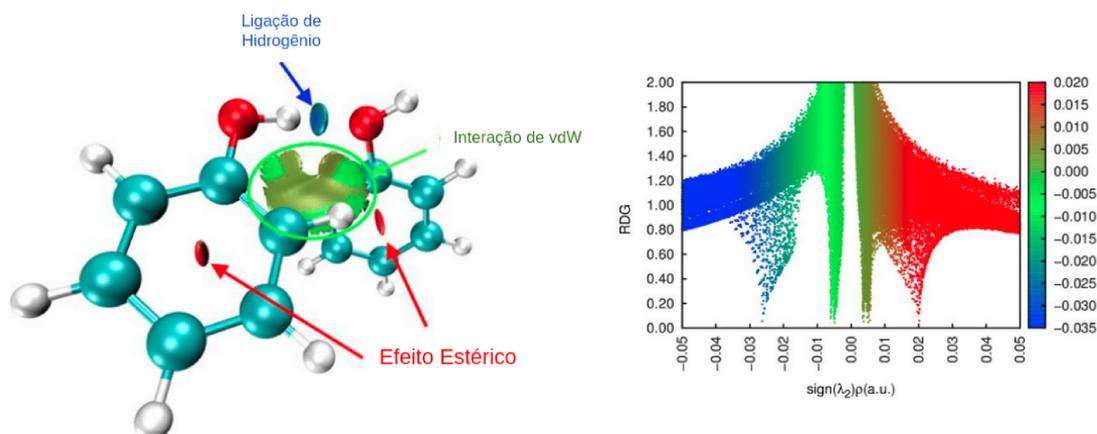


Figura 7 – Visualização das Interações Não-Covalentes em um Sistema Molecular com Base na Função de Redução de Gradiente. Figura adaptada da referência.¹⁴¹

- **Azul:** Interações atrativas, como ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas.
- **Verde:** Interações fracas do tipo dispersivo, como forças de van der Waals.
- **Vermelho:** Regiões repulsivas, associadas à sobreposição eletrônica desfavorável.

As isosuperfícies da RDG, mapeadas por $\text{sign}(\lambda_2)\rho$, oferecem uma representação tridimensional das interações no sistema.

3.2 Mecânica molecular

3.2.1 Fundamentos e campo de força

A Mecânica Molecular (MM), também conhecida como uma abordagem baseada em campos de força (do inglês, *force fields*), emprega um tratamento clássico para descrever entidades químicas, como átomos, ligações, ângulos, torções e interações não ligantes. Diferentemente dos cálculos de estrutura eletrônica, essa abordagem utiliza funções parametrizadas cujos valores são obtidos a partir de dados experimentais ou de cálculos *ab initio* mais robustos. Nesse contexto, o sistema é modelado segundo os princípios da mecânica clássica, representando os átomos e suas ligações como um sistema de "bolas e molas", de acordo com a segunda lei de Newton.^[65, 103, 104]

Existem três representações principais das entidades químicas que podem ser adotadas em simulações de mecânica clássica: o modelo atomístico, também conhecido como *all-atoms*, o modelo de átomos unidos (*united atoms*) e o modelo *coarse-grained*.

O modelo *all-atoms*, é atribuído valores do campo de força para cada átomo do sistema estudado.^[105] Já no *united atoms*, ocorre a simplificação estrutural promovida pela aproximação de grupos funcionais em unidades pseudoatômicas.^[105] Por exemplo, o grupo metila (CH_3), em vez de ser representado por quatro entidades distintas (um carbono e três hidrogênios), é frequentemente tratado como uma única unidade pseudoatômica. Por fim, o *Coarse-Grained*, o qual faz a representação de fragmentos maiores — como resíduos de aminoácidos e segmentos de cadeias poliméricas. Exemplo, no campo de força AMBER, fragmentos de proteínas podem ser parametrizados e tratados como espécies únicas, simplificando sua representação nas simulações.^[105, 106]

Essas abordagens reduzem significativamente o custo computacional, mas exigem que certos efeitos quânticos sejam incorporados por meio de potenciais de muitos corpos. Entre os fenômenos que demandam esse tipo de correção, destacam-se a polarização, os efeitos de transferência de carga e as interações de Van der Waals — todos essenciais para uma descrição mais realista do sistema.^[104, 107]

Outro aspecto importante refere-se à descrição da distribuição eletrônica ao redor das espécies modeladas. De forma geral, as interações eletrostáticas podem ser descritas como uma série de termos em uma expansão multipolar. O primeiro termo, a interação carga-carga, é relevante quando ambas as espécies possuem carga líquida e apresenta uma dependência com a distância do tipo $1/r$, sendo de longo alcance. Alternativamente, a densidade de carga ao redor de uma molécula pode ser representada de forma mais detalhada pela introdução de cargas pontuais fictícias, permitindo capturar variações adicionais das interações intermoleculares.^[104, 108]

Dessa forma, a energia total de um sistema descrito por campos de força pode ser expressa como a soma das contribuições intra e intermoleculares, conforme representado na Equação 3.19:

$$U_{\text{Total}} = U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}} \quad (3.19)$$

O termo U_{intra} refere-se às interações intramoleculares e pode ser decomposto nas contribuições provenientes de ligações, ângulos, torções, diedros e interações cruzadas, conforme ilustrado na Equação 3.20:

$$U_{\text{intra}} = \sum_{\text{ligação}} U_b(\mathbf{r}) + \sum_{\text{ângulo}} U_\theta(\theta) + \sum_{\text{torção}} U_\phi(\phi) + \sum_{\text{diedro}} U_\chi(\chi) + U_{\text{cross}} \quad (3.20)$$

Nessa expressão, U_{cross} representa os termos de acoplamento entre as contribuições anteriores, como, por exemplo, interações entre ângulos e torções.

Já o termo U_{inter} engloba as interações intermoleculares não ligadas, que são divididas em duas principais categorias: as interações de Van der Waals, geralmente descritas pelo potencial de Lennard-Jones, e as interações eletrostáticas, representadas pelo potencial de Coulomb. Essas contribuições são expressas pelas Equações 3.21 e 3.22:

$$U_{\text{inter}} = \sum_{\text{não ligada}} U_{nl}(\mathbf{r}) \quad (3.21)$$

$$U_{nl} = \sum_{i < j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r} \quad (3.22)$$

Nessa equação, i e j referem-se aos pares de átomos considerados; q_i e q_j são as cargas atribuídas a cada entidade; r é a distância interatômica; ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo; e ϵ e σ correspondem, respectivamente, à profundidade do poço de energia e ao diâmetro efetivo na equação de Lennard-Jones.

A obtenção dos parâmetros ϵ_{ij} e σ_{ij} para interações entre átomos diferentes é realizada por meio de regras de combinação. Neste trabalho, foram adotadas as regras de Lorentz-Berthelot, descritas pelas Equações 3.23 e 3.24:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3.23)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (3.24)$$

Em simulações com condições periódicas, é essencial um tratamento mais acurado das interações eletrostáticas. A energia eletrostática total U em um sistema periódico de N átomos com volume V é expressa como:

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{i < j} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha \mathbf{r}_{ij})}{\mathbf{r}_{ij}} \\
 & + \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{k^2} e^{-k^2/4\alpha^2} \left[\left(\sum_i q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 + \left(\sum_i q_i \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 \right] \\
 & - \sum_i \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} q_i^2
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Nesta equação, q_i é a carga do átomo i , \mathbf{r}_{ij} é a distância entre os átomos i e j , α é o fator de amortecimento, e \mathbf{k} representa os vetores de onda no espaço recíproco. A primeira parcela corresponde ao termo calculado no espaço real; a segunda, ao termo no espaço recíproco (ou de Fourier); e a última representa a correção de autointeração, necessária para remover a interação de uma carga consigo mesma. [109] Essa decomposição permite que o cálculo das interações de longo alcance em sistemas periódicos seja realizado com precisão controlada e custo computacional viável.

Para a atribuição de cargas, utilizou-se o método QEq, no qual as cargas parciais q_i são obtidas minimizando a energia total do sistema, segundo a equação 3.26:

$$E = \sum_i \left(\chi_i q_i + \frac{1}{2} J_i q_i^2 \right) + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{\mathbf{r}_{ij}} \tag{3.26}$$

onde χ_i é a eletronegatividade e J_i a dureza química do átomo i . Este procedimento foi realizado de forma periódica, garantindo compatibilidade com o potencial empregado nas simulações de Monte Carlo e de Dinâmica Molecular. [110]

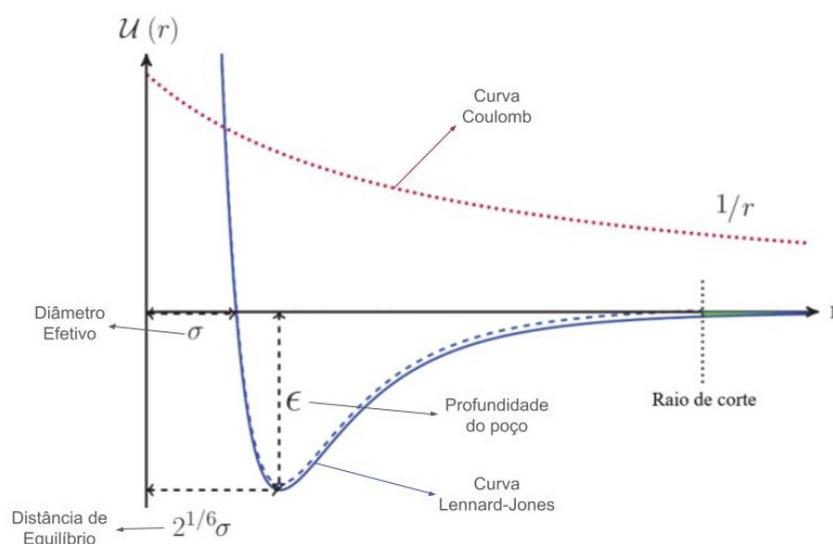


Figura 8 – Interações Não Ligadas: Representação Gráfica dos Potenciais. Imagem adaptada da referência.¹⁰⁴

Por fim, para interações de longo alcance, é comum definir um raio de corte nas interações não ligadas, uma vez que, a partir de certa distância r , suas contribuições tornam-se negligenciáveis.

veis. ^[104] A Figura 8 ilustra as curvas de potencial de Lennard-Jones e de Coulomb, evidenciando o decaimento das interações com a distância e justificando o uso dessa aproximação.

3.2.2 Fundamentos da mecânica estatística

Quando nos deparamos com fenômenos em escala atômica, uma das questões que podem surgir é: "De que forma é possível relacionar as propriedades observadas no comportamento quântico com o mundo macroscópico?"

Com o propósito de estabelecer essa ponte entre os domínios quântico e macroscópico, a mecânica estatística surge como uma área fundamental, capaz de relacionar grandezas observáveis do mundo macroscópico — como temperatura, pressão, volume, energia e número de partículas — com as características microscópicas de átomos e moléculas, incluindo seus modos de translação, rotação, vibração e propriedades eletrônicas.

Dentro dessa área, dois conceitos centrais se destacam: os microestados e os macroestados. Um microestado representa uma configuração específica e completa de todas as partículas do sistema, definida por suas posições e momentos — o chamado espaço de fase. Já o macroestado corresponde ao conjunto de propriedades termodinâmicas médias que caracterizam o sistema como um todo, como temperatura, energia interna e volume. Esse macroestado é obtido a partir da média estatística sobre todos os microestados acessíveis ^[65, 66, 104, 105].

O cerne da abordagem estatística está na chamada função de partição (Z), que fornece a base para o cálculo de todas as propriedades termodinâmicas do sistema. Essa função descreve a distribuição estatística dos microestados e pode ser definida conforme a Equação 3.27:

$$Z = \sum_n e^{-\beta U_n} \quad (3.27)$$

Nessa equação, realiza-se um somatório sobre todos os microestados n , em que U_n representa a energia do microestado n , e β é o inverso do produto entre a constante de Boltzmann e a temperatura, ou seja, $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

A relação entre os conceitos de microestado e macroestado é formalizada por meio do que se denomina *ensemble*. Um *ensemble* é uma coleção hipotética e infinita de réplicas do sistema, não interagentes entre si, todas com o mesmo macroestado (isto é, o mesmo conjunto de propriedades termodinâmicas). Embora macroscopicamente idênticos, os sistemas que compõem o *ensemble* podem apresentar diferentes microestados, todos compatíveis com o macroestado considerado. ^[66]

Na Tabela 4, observa-se a relação entre as variáveis termodinâmicas mantidas fixas e os *ensembles* estatísticos mais comuns, sendo: N o número de partículas, P a pressão, V o volume, T a temperatura, E a energia e μ o potencial químico.

Tabela 4 – Variáveis fixadas nos principais ensembles estatísticos. Adaptado da referência.⁶⁶

N	P	V	T	E	μ	Ensemble
×		×	×			Canônico (NVT)
×		×		×		Microcanônico (NVE)
×	×		×			Isotérmico-isobárico (NPT)
		×	×		×	Grande canônico (μ VT)

3.2.3 Dinâmica molecular

A Dinâmica Molecular (MD) é uma ferramenta computacional que permite calcular a posição $\mathbf{r}(t)$ e a velocidade $\mathbf{v}(t)$ de um sistema composto por N átomos, em função do tempo, a partir das equações de movimento de Newton, conforme descrito na equação 3.28. Nesse contexto, os átomos podem interagir entre si por meio de forças derivadas de potenciais específicos.

$$\mathbf{F}_i = m_i \cdot \mathbf{a}_i = m_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (3.28)$$

Nessa equação, \mathbf{F}_i representa a força resultante sobre o átomo i , m_i sua massa, \mathbf{a}_i sua aceleração, \mathbf{r}_i sua posição e t o tempo.

A força sobre uma partícula i pode ser expressa como o gradiente negativo da energia potencial U em relação à sua posição \mathbf{r}_i , como mostrado na equação 3.29:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.29)$$

onde U representa a energia potencial total do sistema, determinada pelos campos de força utilizados na simulação, como descrito na equação 3.19, discutida anteriormente.

A primeira etapa em um esquema numérico para resolver as equações de movimento de Newton consiste em reescrevê-las como um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem acopladas:

$$\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = \mathbf{a}(t), \quad \mathbf{a}(t) \equiv \mathbf{a}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (3.30)$$

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \mathbf{v}(t) \quad (3.31)$$

Para integrar essas equações numericamente, o tempo é discretizado em pequenos passos Δt , de forma que o tempo no passo n seja dado por $t_n = t_0 + n\Delta t$, em relação a uma origem arbitrária t_0 . A integração das equações de movimento permite determinar as posições \mathbf{r}_{n+1} e velocidades \mathbf{v}_{n+1} no instante $t_{n+1} = t_n + \Delta t$.

O esquema de integração utilizado para esse trabalho é o algoritmo *velocity Verlet*, uma variação do integrador de *Verlet* original,^[111] descrito a seguir:

1. Atualização da velocidade intermediária:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \quad (3.32)$$

2. Atualização da posição:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t \quad (3.33)$$

3. Cálculo da nova aceleração a partir das forças no novo passo de tempo:

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t)}{m} \quad (3.34)$$

4. Atualização da velocidade:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (3.35)$$

Esse método garante boa conservação da energia total do sistema ao longo do tempo e é amplamente utilizado devido à sua simplicidade e eficiência numérica.^[104, 105]

3.2.4 Função de distribuição radial

A função de distribuição radial, $g(\mathbf{r})$ (RDF, do inglês, *Radial Distribution Function*), descreve a correlação espacial entre partículas em um sistema, indicando a probabilidade relativa de se encontrar um par de átomos separados por uma distância r em comparação com uma distribuição uniforme de densidade $\rho = \frac{N}{V}$.

Essa função é particularmente útil na análise da estrutura local em simulações de dinâmica molecular, permitindo identificar, por exemplo, o ordenamento de curto alcance em líquidos ou gases densos. A equação que define a RDF é apresentada a seguir^[104, 65, 105]:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (3.36)$$

em que $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ é o vetor posição entre os átomos i e j , e δ representa a função delta de Dirac. Para sistemas isotrópicos, o valor de $g(\mathbf{r})$ tende a 1 em longas distâncias, indicando ausência de correlação, e apresenta picos em distâncias características para sistemas com ordenamento estrutural.

3.2.5 Função de autocorrelação da velocidade

A função de autocorrelação da velocidade (VACF, do inglês, *Velocity Autocorrelation Function*) é uma ferramenta fundamental na análise de propriedades dinâmicas de sistemas moleculares. Essa função descreve como a velocidade de uma molécula em um determinado instante t está correlacionada com sua velocidade inicial em $t = 0$.

A VACF pode ser relacionada à difusão via as relações de Green-Kubo,^[112] que conectam propriedades de transporte com flutuações espontâneas no sistema. A equação 3.37 define a difusividade autoconsistente D_s^α para o componente α , em um sistema com d dimensões e N_α moléculas:

$$D_s^\alpha = \frac{1}{dN_\alpha} \int_0^\infty \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle \mathbf{v}_i^\alpha(t) \cdot \mathbf{v}_i^\alpha(0) \rangle dt \quad (3.37)$$

onde $\mathbf{v}_i^\alpha(t)$ é a velocidade do centro de massa da molécula i do componente α no tempo t .

A VACF permite observar fenômenos como o efeito de confinamento, comumente identificado por oscilações e valores negativos da função, indicando reversões na direção do movimento molecular — efeito também conhecido como efeito gaiola (do inglês, *cage effect*). A presença de valores negativos na VACF representa colisões ou reflexões das moléculas com outras partículas ou com as paredes do sistema, como é o caso em materiais porosos.

Com o passar do tempo, a VACF tende a zero, refletindo a perda de correlação entre as velocidades iniciais e finais. Esse comportamento é essencial para compreender mecanismos de transporte em materiais confinados, como as *MOFs* estudadas neste trabalho.

3.2.6 Desvio quadrático médio

A análise dos coeficientes de autodifusão das moléculas em uma rede porosa é de grande importância para compreender o comportamento dinâmico no interior dos poros da estrutura. Uma forma prática de obter esses coeficientes é por meio do Desvio Quadrático Médio (MSD, do inglês, *Mean Square Displacement*), que permite avaliar como a posição média de uma molécula varia com o tempo ao longo da simulação.

A partir da evolução temporal do MSD, é possível realizar uma regressão linear nos pontos iniciais para extrair os coeficientes de difusão. Esse procedimento é fundamentado na relação de Einstein, apresentada na equação 3.38:

$$D_\alpha^S = \frac{1}{2dN_\alpha} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} (\mathbf{r}_{\alpha,i}(t) - \mathbf{r}_{\alpha,i}(0))^2 \right\rangle \quad (3.38)$$

Nesta equação, D_α^S representa o coeficiente de autodifusão da espécie α , N_α é o número de moléculas dessa espécie, d é a dimensionalidade do sistema (geralmente $d = 3$), t é o tempo

e $\mathbf{r}_{\alpha,i}(t)$ é o vetor posição do centro de massa da i -ésima molécula no tempo t . O operador $\langle \cdot \rangle$ indica a média temporal ou sobre o ensemble estatístico.

A equação de Einstein, em comparação com a equação de Green-Kubo baseada na função de autocorrelação da velocidade (VACF), possui a vantagem de já incorporar a integração sobre o tempo durante o próprio processo de simulação, dispensando etapas adicionais de pós-processamento.^[104, 113]

3.2.7 Monte carlo

3.2.7.1 O método

O método de Monte Carlo (MC) é amplamente utilizado em pacotes de simulação para descrever o comportamento termodinâmico de sistemas. Sua base consiste na amostragem do espaço de fase por meio da geração sucessiva de configurações do sistema, nas quais átomos ou moléculas são perturbados aleatoriamente. Essas perturbações resultam em novas coordenadas espaciais que podem representar microestados acessíveis.^[65, 104]

Durante esse processo, é comum que perturbações aleatórias levem a situações fisicamente desfavoráveis, como a sobreposição entre átomos, o que comprometeria a consistência física da simulação. Para contornar esse tipo de problema, junto ao método de Monte Carlo, é empregado o algoritmo de Metropolis em conjunto com uma cadeia de Markov.^[114, 115] O primeiro assegura que as configurações geradas sigam a distribuição de Boltzmann, enquanto o segundo garante que cada novo estado gerado depende apenas do estado anterior, e não da trajetória completa do sistema.^[104]

Etapas do método de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis:^[65, 104]

1. Seleciona-se uma molécula ou átomo aleatoriamente no sistema.
2. Aplica-se um movimento aleatório sobre ela, que pode ser:
 - *Translação*: deslocamento da posição do centro de massa.
 - *Rotação*: alteração da orientação em torno do centro de massa (válido para moléculas).
 - *Inserção ou remoção*: nos métodos de MC em ensembles como μVT .
 - *Troca de identidade*: em simulações de mistura, onde uma molécula muda de tipo.
3. Calcula-se a variação de energia ΔU resultante do movimento.
4. Avalia-se a aceitação da nova configuração, conforme ilustrado na Figura 9:
 - Se a nova configuração apresentar $\Delta U \leq 0$, ou seja, energia interna menor ou igual à anterior, o movimento é automaticamente aceito.

- Caso $\Delta U > 0$, o movimento é aceito com uma probabilidade $P = e^{-\Delta U/k_B T}$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Essa probabilidade é então comparada com um número aleatório $r \in [0, 1]$:
 - Se $P > r$, a nova configuração é aceita.
 - Caso contrário, a nova configuração é rejeitada e a anterior é mantida, .

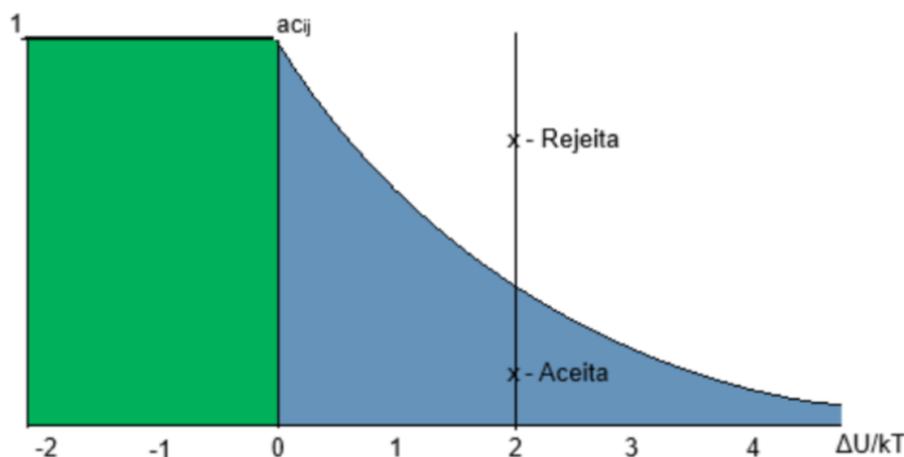


Figura 9 – Representação esquemática do critério de aceitação de configurações no algoritmo de Metropolis. Para $\Delta U \leq 0$ (região verde), o movimento é sempre aceito. Para $\Delta U > 0$ (região azul), a aceitação depende da comparação entre o fator de Boltzmann $e^{-\Delta U/k_B T}$ e um número aleatório $r \in [0, 1]$. No exemplo da figura, uma tentativa com $\Delta U/k_B T = 2$ só será aceita se o valor sorteado de r estiver abaixo da curva. Adaptado da Referência. ¹¹¹

Por meio dessa combinação entre o algoritmo de Metropolis e a estrutura de cadeia de Markov, a simulação é conduzida explorando os microestados disponíveis de maneira estatisticamente significativa. A partir das configurações aceitas ao longo da simulação, pode-se obter grandezas termodinâmicas médias do sistema, como energia, entropia e capacidade calorífica.

3.2.8 Cálculo de propriedades - area superficial e acessibilidade do poro

A caracterização estrutural das *MOFs* pode ser realizada por meio de propriedades como a área superficial específica e o volume de poro acessível, parâmetros fundamentais para avaliar o desempenho de materiais porosos em processos de adsorção. Neste trabalho, tais propriedades foram determinadas por meio de cálculos baseados na Superfície de Energia Potencial (PES, do inglês *Potential Energy Surface*), utilizando moléculas de prova para mapear as regiões acessíveis da estrutura. Essa abordagem difere da tradicional técnica geométrica do tipo *rolling ball on surface*, uma vez que considera explicitamente as interações energéticas entre a sonda e a estrutura, permitindo acesso a regiões que, embora geometricamente estreitas, são energeticamente viáveis.

Adicionalmente, foi estimada a fração de volume vazio de hélio (HVF, do inglês, *Helium Void Fraction*), utilizando o método de inserção de partículas de Widom, que simula a metodolo-

gia experimental proposta por Talu e Myers ^[116]. Essa técnica consiste na inserção de um átomo de hélio não adsorvente em diferentes posições da célula unitária, permitindo estimar a fração do volume total que está efetivamente acessível. A fração ξ é obtida a partir da equação 3.39:

$$\xi = \int e^{-\beta U} d\mathbf{r} \quad (3.39)$$

onde U é o potencial de interação entre a molécula de hélio e os átomos da estrutura, e $\beta = \frac{1}{k_B T}$ representa o fator inverso da energia térmica multiplicada pela constante de Boltzmann. A integral é realizada ao longo do volume total da célula, e o resultado indica a probabilidade de inserção sem sobreposição repulsiva significativa.

Com o valor de ξ em mãos, o volume de poro acessível é calculado como:

$$V_{\text{poro}} = \xi \cdot V \quad (3.40)$$

sendo V o volume total da célula unitária. Para fins comparativos com dados experimentais, o valor de V_{poro} é geralmente normalizado em unidades de cm^3/g , expressando a fração do volume disponível por grama de material. O iRASP, adota uma temperatura de referência de 298 K (25°C).^[117]

3.2.9 Ensembles NVT e μ VT

Em simulações de adsorção, diferentes ensembles estatísticos são empregados conforme as condições de contorno impostas. No ensemble NVT (canônico), o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T) são mantidos constantes. O sistema evolui através de tentativas de movimentação de partículas, aceitas com base no critério de Metropolis, que depende da diferença de energia potencial ΔU .

Por outro lado, o ensemble μ VT (grande canônico) é amplamente utilizado para simular processos de adsorção, pois permite flutuações no número de partículas. Nesse ensemble, a temperatura (T), o volume (V) e o potencial químico (μ) são fixos, enquanto partículas são inseridas e removidas do sistema segundo probabilidades baseadas na energia de inserção e na fugacidade. O número médio de partículas adsorvidas é então obtido como função da fugacidade ou pressão.^[65, 104, 105]

3.2.10 Energia de adsorção

A energia ou entalpia de adsorção (ΔH) quantifica a afinidade entre a molécula adsorvida e a superfície do material poroso. Essa grandeza representa a diferença de energia entre o sistema adsorvido e os estados isolados da molécula e da estrutura, sendo particularmente útil para avaliar a eficiência de materiais adsorventes.

Em regime de diluição infinita — isto é, quando há apenas uma molécula adsorvida interagindo com a superfície, sem influência de outras moléculas — a entalpia de adsorção pode ser expressa pela equação 3.41:

$$\Delta H = \langle U_{hg} \rangle - \langle U_h \rangle - \langle U_g \rangle - RT \quad (3.41)$$

onde $\langle U_{hg} \rangle$ é a energia média do sistema contendo a molécula de gás no interior do material, $\langle U_h \rangle$ é a energia da estrutura isolada, $\langle U_g \rangle$ é a energia da molécula isolada na fase gasosa, e RT corresponde à contribuição térmica associada ao gás ideal.

Essa propriedade fornece informações sobre a homogeneidade ou heterogeneidade da superfície do adsorvente, além de permitir distinguir se a seletividade é predominantemente entálpica (ligada a interações energéticas favoráveis) ou entrópica (relacionada ao grau de desordem no sistema). Em simulações realizadas em regime não diluído, ΔH pode ser obtida a partir das flutuações estatísticas das energias e do número de partículas ao longo da simulação.^[104, 118, 119]

3.2.11 Teoria da solução adsorvida ideal (IAST)

A IAST (do inglês *Ideal Adsorbed Solution Theory*) é uma abordagem termodinâmica que permite prever o comportamento de adsorção de misturas gasosas a partir das isotermas obtidas para os componentes puros. A teoria assume que a fase adsorvida se comporta como uma solução ideal, ou seja, que as interações entre moléculas distintas na superfície são equivalentes às interações entre moléculas do mesmo tipo.^[104, 120]

A seletividade de adsorção entre dois componentes A e B pode ser expressa pela equação 3.42:

$$S_{\text{ads}} = \frac{q_A/q_B}{y_A/y_B} \quad (3.42)$$

onde q_i representa a quantidade adsorvida do componente i na fase sólida, e y_i é sua fração molar na fase gasosa. Dessa forma, valores de S_{ads} maiores que 1 indicam preferência do adsorvente pelo componente A , enquanto valores menores que 1 indicam maior afinidade pelo componente B . Na prática, a aplicação da IAST requer que as isotermas dos componentes puros sejam ajustadas a modelos contínuos, como o modelo de Langmuir-Freundlich. Este modelo estende a isoterma de Langmuir tradicional ao incluir um expoente n , que permite representar superfícies com diferentes graus de heterogeneidade.

A aplicação da IAST é vantajosa em estudos computacionais e experimentais nos quais a obtenção de isotermas de mistura é dificultada, permitindo estimativas confiáveis com base apenas nos dados de adsorção individual.

4 METODOLOGIA

4.1 Detalhes computacionais

4.1.1 Estrutura e dados cristalográficos

Os arquivos que contêm as informações cristalográficas das estruturas (CIF, do inglês, *Crystallographic Information File*) foram obtidos na literatura [60]. As redes metalorgânicas abordadas neste trabalho pertencem à série *MOFOUR*, sendo a *CrOFOUR-1-Ni*, que possui 503 átomos em sua célula unitária, e a *MoOFOUR-1-Ni*, com 495 átomos em sua célula unitária. Ambas as estruturas pertencem ao grupo espacial *R32*. Elas não apresentavam desordem e as moléculas de solvente presentes nas estruturas foram removidas.

4.1.2 Cálculo de estrutura eletrônica

Os cálculos de otimização estrutural foram realizados no nível da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando condições periódicas de contorno (PBC). Durante a otimização, foram ajustados tanto os parâmetros de rede quanto as posições atômicas. Para a descrição das interações de troca e correlação, utilizou-se o funcional com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), [77] amplamente empregado em cálculos de estado sólido por oferecer uma boa relação entre custo computacional e precisão. [76] Correções de dispersão de Grimme (D3) também foram aplicadas para descrever as interações fracas. [87]

Os elétrons de valência foram representados por ondas planas com um corte na energia cinética de 40 Ry, cuja justificativa será apresentada na seção 5.1, enquanto os elétrons de caroço foram tratados por pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt. [95, 121] As configurações eletrônicas de valência foram: Cr ($3s^2 3p^6 3d^{3.4} 4s^{1.6}$), Mo ($4s^2 4p^6 4d^4 5s^2$), Ni ($3s^2 3p^6 3d^8$), C ($2s^2 2p^2$), N ($2s^2 2p^3$), O ($2s^2 2p^4$) e H ($1s^1$). A amostragem da malha de pontos \mathbf{k} foi gerada pelo método de Monkhorst-Pack [122], garantindo uma descrição precisa da primeira zona de Brillouin. Tanto a energia de corte, quanto a malha de pontos \mathbf{k} foram otimizados e serão discutidos na seção 5.1. Além disso, foi aplicada a correção de Hubbard (DFT+U), [123] no qual o valor do parâmetro U foi inicialmente estimado e posteriormente refinado por meio da Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT, do inglês *Density Functional Perturbation Theory*), [90, 89, 91, 124] com o objetivo de corrigir a subestimação das interações de Coulomb em orbitais localizados, comum em funcionais do tipo GGA. As otimizações foram conduzidas pelo método do gradiente conjugado, utilizando um critério de convergência para as forças de 1×10^{-3} Ry $Bohr^{-1}$.

Posteriormente, foram realizados cálculos eletrônicos para a caracterização da estrutura de bandas, utilizando uma trajetória entre pontos de alta simetria no espaço recíproco, conforme sugerido na literatura para células triclinicas primitivas. [125] Essa abordagem foi adotada devido

à redução da estrutura original (*R32*) para a forma primitiva (*P1*). Também foram obtidas a densidade de estados (DOS, do inglês *Density of States*) e a densidade de estados projetada (PDOS, do inglês *Projected Density of States*).

Adicionalmente, realizaram-se cálculos de energia de adsorção (ΔE_{ads}) entre as MOFs e as moléculas adsorvidas, mantendo-se os parâmetros da célula fixos e utilizando o mesmo nível de teoria empregado na otimização estrutural. As simulações foram conduzidas com a célula primitiva, e os valores de energia de adsorção foram obtidos por meio da equação 4.1:

$$\Delta E_{ads} = E_{MOF+molécula} - (E_{MOF} + E_{molécula}) \quad (4.1)$$

em que $E_{MOF+molécula}$ representa a energia da MOF contendo a molécula no poro, E_{MOF} é a energia da MOF isolada, e $E_{molécula}$ corresponde à energia da molécula isolada. Todos esses cálculos foram realizados utilizando o conjunto de pacotes do software Quantum ESPRESSO, versão 7.2.^[126]

Por fim, foi conduzida uma análise das interações não covalentes (NCI) por meio do programa Critic2,^[101, 127, 128] com o objetivo de identificar e caracterizar os tipos de interações presentes entre as moléculas gasosas e o ambiente do poro da MOF.

4.1.3 Cálculos clássicos

Para complementar a análise dos sistemas, foram realizadas simulações clássicas utilizando os métodos de Monte Carlo e Dinâmica Molecular. Esses cálculos permitem investigar tanto o comportamento termodinâmico quanto a dinâmica das moléculas adsorvidas nas MOFs, além de avaliar suas interações sob diferentes condições experimentais.

As simulações foram realizadas nos *softwares* RASPA^[129] e iRASPA,^[117] utilizando supercélulas geradas a partir das células unitárias otimizadas. Para os cálculos desse trabalho, foi definido um raio de corte de 12 Å nas interações de van der Waals, logo os vetores de rede devem possuir, pelo menos, 24 Å de comprimento.^[104]

Os parâmetros de Lennard-Jones para a APMOF *CrOFour-1-Ni* foram derivados dos campos de força Universal Force Field (UFF)^[130] e DREIDING,^[131] sendo utilizados para a descrição dos metais e dos ligantes orgânicos, respectivamente. Os valores adotados para cada átomo estão apresentados na Tabela 5.

Além disso, os parâmetros do campo de força para as moléculas utilizadas nas simulações foram extraídos do TraPPE.^[132] Os valores adotados estão listados na Tabela 6.

A definição das cargas atômicas foi realizada por meio do método de equilíbrio de carga, através da soma de Ewald.^[110, 133] A caracterização estrutural das APMOFs foi conduzida por meio do cálculo da área superficial, baseado na Superfície de Energia Potencial (PES), utilizando o *CO*₂ como molécula sonda. Adicionalmente, a Fração de Volume Vazio de Hélio (HVF, do

Tabela 5 – Parâmetros de Lennard-Jones para *CrOFOUR-1-Ni*

Átomo	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	Campo de Força
Cr	7,54825	2,69319	UFF
Ni	7,54825	2,52481	UFF
C	47,85620	3,47299	DREIDING
N	38,94920	3,26256	DREIDING
O	53,00000	3,30000	DREIDING
H	7,64893	2,84642	DREIDING

Tabela 6 – Parâmetros de Lennard-Jones para as moléculas

Pseudo Átomo	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	q/(e)
CH_4	148,0	3,73	0,0
CH_3	98,0	3,75	0,0
CH_2	46,0	3,95	0,0
CCO_2	27,0	2,80	0,70
OCO_2	79,0	3,05	-0,35
NN_2	36,0	3,31	-0,482
N_{COM}	-	-	0,964

inglês *Helium Void Fraction*) foi determinada pelo método de inserção de partículas de Widom, que simula a abordagem experimental proposta por Talu e Myers.^[116]

Os cálculos para a construção das isotermas de adsorção foram realizados por meio do método de Monte Carlo no ensemble *grande canônico* (μVT), considerando as temperaturas de 273 K, 283 K e 298 K, com 1×10^6 ciclos. Durante as simulações, foram permitidos movimentos de rotação, translação e reinserção das moléculas na estrutura da MOF. No total, foram analisados 21 pontos de pressão, variando de 0,6 kPa até 102 kPa. Posteriormente, foi realizada uma extrapolação, adicionando mais cinco pontos entre 200 kPa e 1000 kPa, além da inclusão de dois compostos adicionais: C_2H_6 e C_3H_8 . Também considerou-se um sistema ternário contendo CO_2 , N_2 e CH_4 , de modo a mimetizar as proporções típicas do gás natural. Por fim, foram realizadas simulações com misturas binárias entre as moléculas de CO_2 , N_2 e CH_4 .

Para as simulações de dinâmica molecular, foram utilizados 5×10^4 passos de simulação para o equilíbrio do sistema e 2×10^6 passos para amostragem, com um tempo de integração de 0,5 fs, correspondendo a um total de 1 ns de simulação no ensemble canônico (NVT) a 298 K. Foram considerados sistemas contendo 8, 16, 32 e 64 moléculas, com o objetivo de investigar a influência do número de moléculas no comportamento do sistema. A análise dinâmica permitiu a avaliação do MSD, da VACF e da RDF. Além disso, foi possível calcular os coeficientes de autodifusão das moléculas.

4.1.4 Parametrização

O ajuste dos parâmetros de Lennard-Jones (ϵ e σ) do íon molibdato presente na estrutura MoOFOUR-1-Ni foi realizado com base na construção de curvas de energia potencial das interações entre o ânion MoO_4^{2-} e as moléculas gasosas de interesse (CO_2 , N_2 e CH_4). Os dados de energia foram obtidos por meio de cálculos DFT, realizados com o programa ORCA (versão 6.0.1),^[134, 135, 136] utilizando o funcional PBE em combinação com a função de base *def2-TZVPD* (do inglês, *Triple Zeta Valence Polarized with Diffuse functions*), desenvolvida por Ahlrichs.^[137, 138, 139]

Embora a base empregada difira das ondas planas adotadas nos cálculos periódicos descritos na Seção 4.1.2, optou-se por manter o mesmo funcional a fim de garantir consistência entre os métodos. As cargas parciais foram obtidas por meio do método CHELPG,^[140] utilizando o *software* Multiwfn.^[141, 142]

Assim, foram modelados três sistemas distintos, cada um contendo um ânion MoO_4^{2-} e uma molécula gasosa (CO_2 , N_2 ou CH_4). O átomo de molibdênio foi fixado na origem do sistema de coordenadas, enquanto a molécula gasosa foi posicionada a diferentes distâncias do centro, com variação radial controlada.

Para a energia potencial em função da distância entre os fragmentos, foram realizados cálculos do tipo *single-point*, mantendo as geometrias fixas. A variação de energia foi obtida a partir da seguinte expressão, subtraindo-se as energias das espécies isoladas da energia do sistema combinado:

$$\Delta E = E_{\text{sistema}} - (E_{MoO_4^{2-}} + E_{\text{molécula}}) \quad (4.2)$$

Com os dados de energia obtidos, as interações foram ajustadas para a soma dos potenciais de Lennard-Jones (interações de van der Waals) e de Coulomb (interações eletrostáticas), conforme representado na Equação 4.3:

$$E_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = V_{LJ}(\mathbf{r}_{ij}) + V_{Coul}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (4.3)$$

onde $V_{LJ}(\mathbf{r}_{ij})$ corresponde ao potencial de Lennard-Jones entre os fragmentos e $V_{Coul}(\mathbf{r}_{ij})$ ao potencial de Coulomb. De posse desses valores, foram aplicadas as regras de combinação (ver equações 3.23 e 3.24) para extração dos parâmetros finais do sistema.

A validação dos parâmetros ajustados foi realizada por meio da comparação com isotermas de adsorção simuladas no programa RASPA,^[129] utilizando os novos parâmetros propostos para o molibdênio, enquanto os parâmetros do modelo TraPPE foram mantidos para as moléculas gasosas. Como referência, foram consideradas as isotermas publicadas por Mona H. Mohamed e colaboradores,^[60] além daquelas obtidas com os parâmetros originais do campo de força UFF.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos ao longo deste trabalho, incluindo a preparação das estruturas cristalinas, os cálculos de estrutura eletrônica e os estudos de adsorção e parametrização realizados nas *APMOFs* da série *MOFOUR*.

5.1 Preparação da estrutura

Alguns programas conseguem reconhecer átomos gerados por simetria. No entanto, os softwares utilizados neste trabalho não possuíam essa funcionalidade, tratando todos os átomos explicitamente presentes na célula unitária. A fim de viabilizar os cálculos de estrutura eletrônica — inviáveis com as células unitárias completas devido ao grande número de átomos —, foi necessário reduzi-las às suas formas primitivas. Para isso, foram utilizados os *softwares* Mercury [143], WinGX [144] e ORTEP [144] para realizar o procedimento de redução (ver Apêndice B). Nesse processo, as células unitárias foram convertidas do grupo espacial *R32* para *P1*, Figura 10, reduzindo o tamanho da célula e resultando em ambas as estruturas contendo 162 átomos. A preservação da estrutura cristalina após o processo de redução foi confirmada através dos difratogramas simulados (Apêndice C) utilizando o *software* Mercury, os quais estão disponíveis no apêndice.

Nos cálculos de estrutura eletrônica, foi adotada uma energia cinética de corte de 40 Ry. Testes com valores superiores indicaram que a variação total da energia era inferior a 3×10^{-4} Ry — o que equivale a aproximadamente 0,1 kcal/mol — confirmando que o valor escolhido era suficiente. O mesmo critério foi aplicado para definir a melhor amostragem da malha de pontos *k*. Os parâmetros finais utilizados nesses cálculos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros de cálculo para os sistemas estudados.

Parâmetros	CrOFOUR-1-Ni	MoOFOUR-1-Ni
Energia de corte na densidade (Ry)	400	400
Energia de corte nas ondas planas (Ry)	40	40
Malha de pontos K	$1 \times 1 \times 1$	$1 \times 1 \times 1$

Malhas com valores superiores foram testadas e mantiveram uma variação baixa dos valores total da energia, na ordem de 1×10^{-4} Ry. Os valores testados e o módulo das diferenças podem ser vistos nas tabelas do apêndice D.

Com esses parâmetros definidos, o passo seguinte foi a otimização estrutural das células unitárias e a obtenção dos parâmetros de Hubbard para a descrição dos orbitais *d* dos centros metálicos. Para isso, adotou-se um procedimento iterativo: inicialmente, realizou-se uma otimização da célula e da estrutura utilizando um valor estimado (baixo) para o parâmetro de repulsão

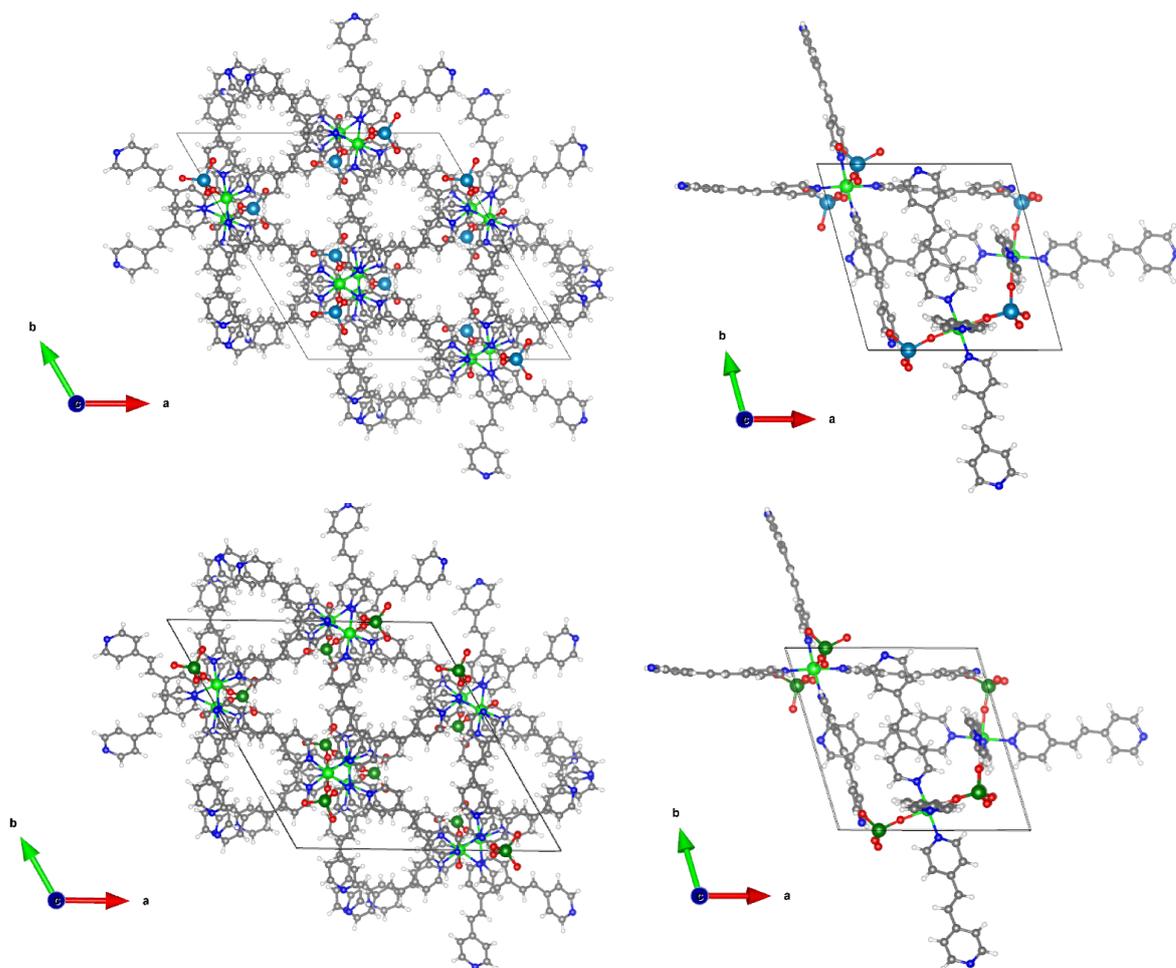


Figura 10 – CrOFOUR-1-Ni (cima) e MoOFOUR-1-Ni (baixo): Redução do grupo $R32$ (à esquerda) para $P1$ (à direita). Legenda para átomos: Carbono (cinza), Hidrogênio (branco), Nitrogênio (azul), Oxigênio (vermelho), Níquel (Verde), Cromo (Azul metálico) e Molibdênio (Verde escuro).

de Hubbard U . Em seguida, o valor de U foi calculado por meio da DFPT e utilizado em uma nova otimização estrutural, repetindo-se o processo até que U convergisse.

A correção de Hubbard foi aplicada individualmente a cada centro metálico, com o objetivo de melhor representar seus comportamentos eletrônicos. Os valores finais obtidos estão apresentados na Tabela 8. Como o propósito da correção de Hubbard é melhorar a descrição de potenciais associados a elétrons localizados, consideraram-se apenas os orbitais d dos metais presentes nas *APMOFs*.

A Tabela 8 apresenta valores elevados do parâmetro de Hubbard (U) para os elétrons da camada $3d$ do níquel e do cromo, bem como valores consideráveis para a camada $4d$ do molibdênio. Esse comportamento indica uma forte correlação eletrônica nos orbitais $3d$, além de uma correlação significativa nos orbitais $4d$. Ademais, a pequena variação entre os valores de U obtidos para diferentes sítios sugere que os átomos apresentam comportamentos eletrônicos semelhantes dentro da rede cristalina estudada. A relevância dessa abordagem torna-se ainda mais evidente ao se analisar as estruturas de bandas apresentadas nas Figuras 11 e 12.

Tabela 8 – Parâmetros de Hubbard para os sistemas estudados.

<i>CrOFOUR-1-Ni</i>		<i>MoOFOUR-1-Ni</i>	
Átomo	U (eV)	Átomo	U (eV)
Cr1-3d	6,868	Mo1-4d	3,691
Cr2-3d	6,868	Mo2-4d	3,691
Cr3-3d	6,868	Mo3-4d	3,691
Ni1-3d	7,425	Ni1-3d	7,354
Ni2-3d	7,425	Ni2-3d	7,355
Ni3-3d	7,424	Ni3-3d	7,354

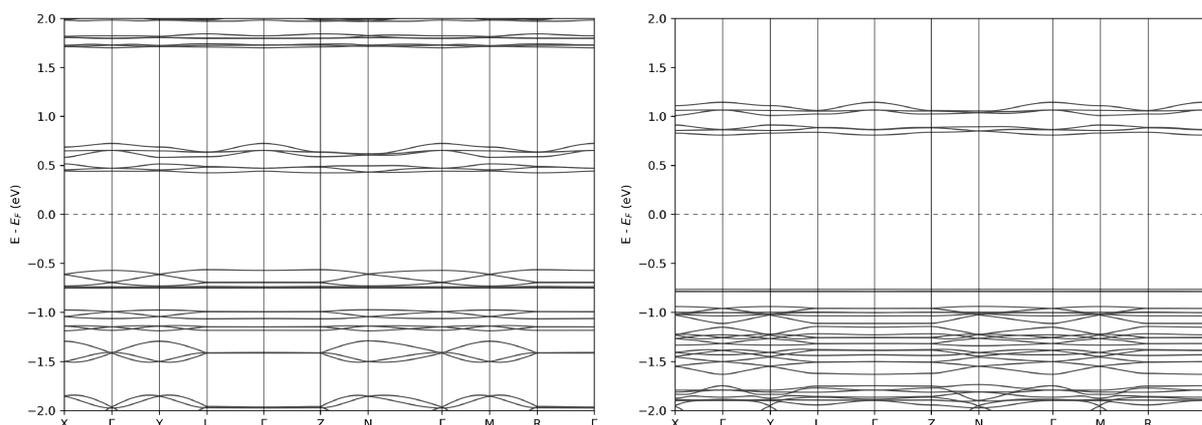


Figura 11 – Estrutura de Bandas *CrOFOUR-1-Ni*: À esquerda sem os parâmetros de Hubbard implementado, à direita os parâmetros de Hubbard implementado.

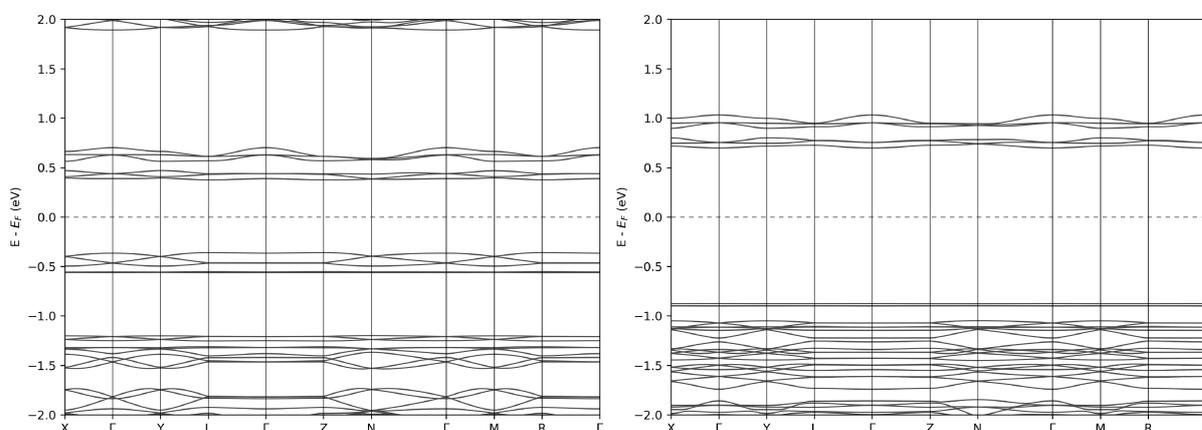


Figura 12 – Estrutura de Bandas *MoOFOUR-1-Ni*: À esquerda sem os parâmetros de Hubbard implementado, à direita os parâmetros de Hubbard implementado.

A inserção dos parâmetros de Hubbard resulta, como principal efeito, na separação da estrutura de bandas, refletido no aumento do *band gap*. Observa-se uma elevação de aproximadamente 0,5 eV na *CrOFOUR-1-Ni* e de cerca de 0,4 eV na *MoOFOUR-1-Ni*. Além disso, as transições de bandas tornam-se mais nítidas, uma vez que as bandas de valência se apresentam menos dispersivas e mais planas quando comparadas às estruturas sem a correção de Hubbard, indicando uma maior localização dos elétrons. Por fim, verifica-se que ambos os materiais exibem características semicondutoras, com um *band gap* em torno de 1,5 eV após a implementação do

termo U . Ressalta-se que, até o momento, não há valores de *band gap* reportados na literatura para esses materiais.

Também com o propósito de verificar se há diferenças entre os sítios presentes na *MOF*, foi realizada uma análise da densidade de estados projetada (PDOS) nos átomos dos ânions CrO_4^{2-} e MoO_4^{2-} .

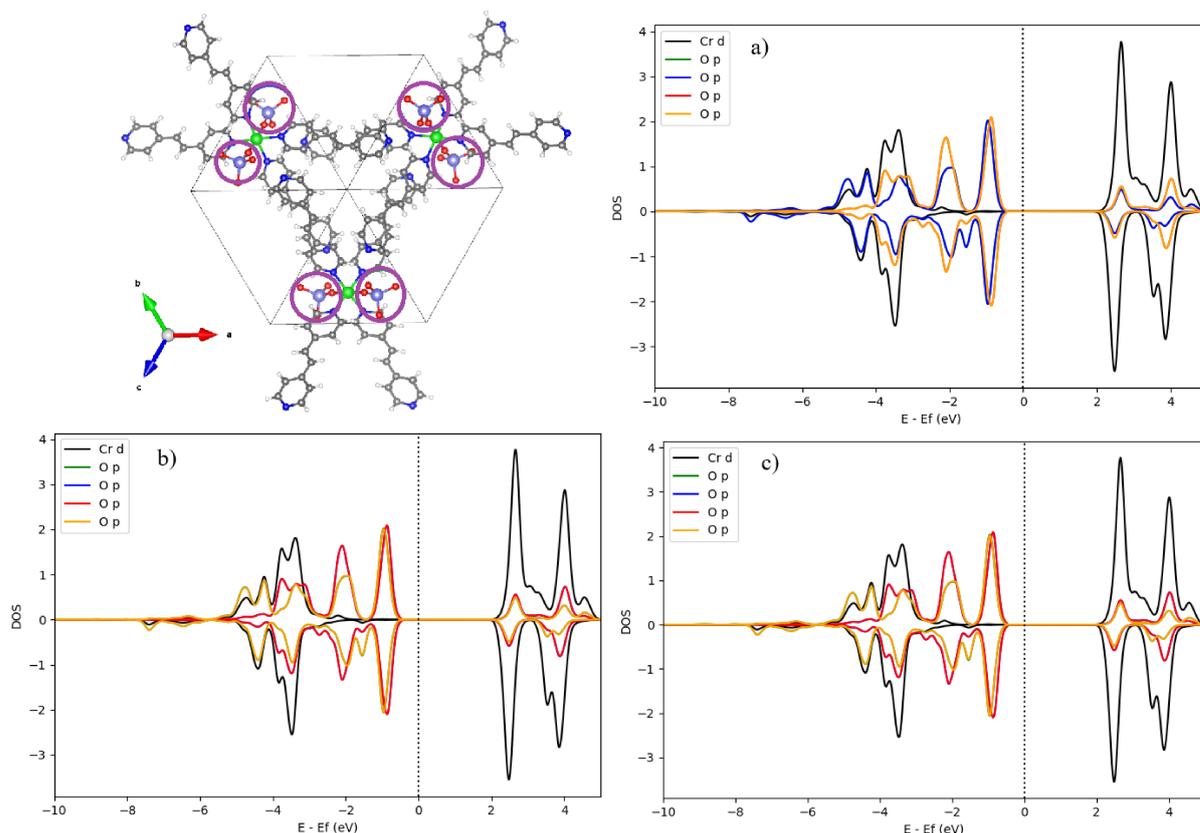


Figura 13 – Densidade de estados projetada (PDOS) dos sítios aniônicos CrO_4^{2-} da *MOF CrOFour-1-Ni*. a) Sítio circulado em azul; b) Sítio circulado em vermelho e c) Sítio circulado em verde.

Como apresentado nas Figuras 13 e 14, observa-se que os três sítios exibem comportamentos semelhantes quanto à disponibilidade de estados para interação com moléculas. Isso reforça a ideia de que, por não apresentarem estados disponíveis no nível de Fermi, interações do tipo formadoras de ligação tornam-se pouco prováveis. No entanto, a disponibilidade de estados próximo ao nível de Fermi, referente aos orbitais p do oxigênio, indica uma possível doação de densidade eletrônica e provavelmente interações fracas, do tipo dispersiva, que pode ocorrer entre as espécies. Outro ponto a ser destacado é que, embora os sítios sejam cristalograficamente independentes, uma vez que não foram gerados por simetria, eles se mostram quimicamente equivalentes devido ao comportamento eletrônico similar.

É válido salientar que os orbitais analisados correspondem aos de valência das espécies envolvidas: os orbitais d dos metais de transição (Cr e Mo) e os orbitais p dos átomos de oxigênio. Assim, mesmo tratando-se de cromatos e molibdatos, onde os metais possuem papel central na coordenação, a ausência de estados disponíveis nos orbitais d próximos ao nível de Fermi

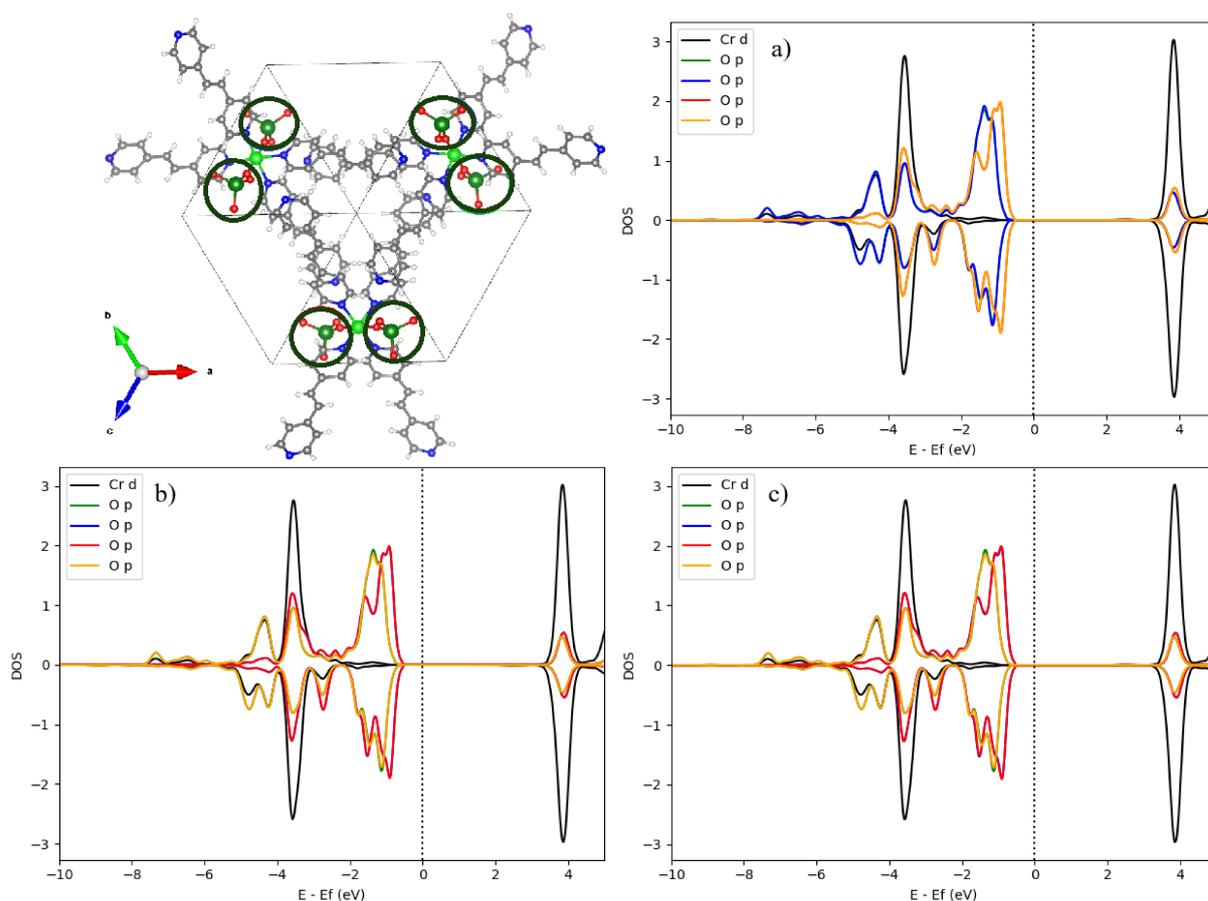


Figura 14 – Densidade de estados projetada (PDOS) dos sítios aniônicos MoO_4^{2-} da MOF *MoOFour-1-Ni*. a) Sítio circulado em azul; b) Sítio circulado em vermelho e c) Sítio circulado em verde.

evidencia a baixa tendência de participação desses sítios em interações químicas com moléculas adsorvidas.

Em última análise, após a obtenção das estruturas otimizadas, foram realizados comparativos entre os dados experimentais e teóricos de cada célula unitária. Os resultados indicaram desvios inferiores a 0,1% nos parâmetros estruturais, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros estruturais experimentais e teóricos para as estruturas *CrOFour-1-Ni* e *MoOFour-1-Ni*.

Parâmetro	<i>CrOFour-1-Ni</i>		<i>MoOFour-1-Ni</i>	
	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.
a (Å)	13,5424	13,662	13,5673	13,691
b (Å)	13,5424	13,658	13,5673	13,691
c (Å)	13,5424	13,655	13,5673	13,696
α (°)	102,8580	102,9	101,9870	102,3
β (°)	102,8580	102,9	101,9870	102,4
γ (°)	102,8580	102,9	101,9870	102,4
Volume (Å ³)	2261,867	2317	2306,071	2356

Com o objetivo de verificar a preservação estrutural após a otimização, foram simulados difratogramas da célula primitiva, antes e depois do processo, cujos resultados podem ser

visualizados no Apêndice C. Observa-se uma boa correspondência entre as estruturas teóricas e experimentais, com desvios médios da ordem de 0,1 Å nos parâmetros de rede e variações volumétricas inferiores a 2,5%. Com base nessa compatibilidade estrutural, os cálculos subsequentes foram conduzidos de forma distinta para cada sistema.

Para a *CrOFOUR-1-Ni*, foram realizados cálculos clássicos utilizando o método de Monte Carlo, com o intuito de caracterizar a superfície e investigar aspectos termodinâmicos por meio da construção de isotermas de adsorção. Também foram realizadas de simulações de Dinâmica Molecular para estudar o comportamento dinâmico das moléculas nos poros da *APMOF*. Para a *MoOFOUR-1-Ni*, foi conduzido um processo de parametrização do potencial de Lennard-Jones, cujos resultados foram posteriormente utilizados para construção das isotermas, permitindo comparações entre os parâmetros ajustados, os do modelo UFF e dados experimentais.

5.2 CrOFOUR-1-Ni

5.2.1 Caracterização da superfície e dos poros

Para as simulações, os vetores da célula unitária foram expandidos de modo que suas dimensões excedessem o dobro do raio de corte adotado (ver Seção 4.1.3). Durante a construção da supercélula, atribuiu-se cargas parciais aos átomos da rede com o objetivo de representar, de forma mais precisa, o comportamento eletrônico do sistema ao longo das simulações.

A partir do arquivo CIF da supercélula, utilizando o iRASPAs, foi possível determinar propriedades estruturais relevantes do material, como a densidade, o volume específico (volume ocupado por 1 g do sólido), o volume de poros acessíveis e as áreas superficiais gravimétrica e volumétrica. Todos esses parâmetros estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros estruturais obtidos a partir do CIF da supercélula no iRASPAs.

Parâmetro	Valor
a (Å)	27,247
b (Å)	27,248
c (Å)	27,248
Densidade (g/cm^3)	1,163
Fração de vazio de hélio (HVF)	0,231
Volume específico (cm^3/g)	0,860
Volume de poros acessível (cm^3/g)	0,199
Área superficial volumétrica (m^2/cm^3)	618,277
Área superficial gravimétrica (m^2/g)	531,782
Área superficial experimental ^[60] (m^2/g)	505
Molécula de sonda	CO_2

A estrutura da *CrOFOUR-1-Ni* foi caracterizada quanto à sua porosidade por meio de simulações clássicas no iRASPAs, utilizando CO_2 como molécula de sonda e os campos de força implementados no programa, descritos na seção 4.1.3. A área superficial gravimétrica simulada

foi de $531 \text{ m}^2/\text{g}$, valor que apresenta excelente concordância com o reportado experimentalmente por adsorção de CO_2 a 195 K ($505 \text{ m}^2/\text{g}$). A diferença relativa de apenas 5% reforça a validade do modelo estruturado a partir do CIF otimizado, que foi utilizado na construção da supercélula. O método baseado na superfície de energia potencial (PES, do inglês *Potential Energy Surface*) consegue captar com maior sensibilidade regiões acessíveis por moléculas com forma e distribuição de carga realistas. Além disso, pequenas discrepâncias podem ser atribuídas à ausência de imperfeições estruturais e à idealização da acessibilidade total nos modelos simulados, em contraste com limitações inerentes às amostras experimentais.

Outro ponto a ser destacado é que a estrutura dessa *APMOF* apresenta cerca de 25% de porosidade estrutural, com um volume de poros acessíveis de aproximadamente $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$. Essas informações são relevantes, pois, dependendo do diâmetro efetivo dos poros, diferentes mecanismos de separação, como a exclusão por tamanho cinético, podem ser aplicados.

5.2.2 Isotermas de adsorção e análise termodinâmica na CrOFOUR-1-Ni

Para compreender o comportamento de adsorção na *CrOFOUR-1-Ni* frente aos principais componentes do gás natural, foram inicialmente analisadas as isotermas dos componentes puros (CO_2 , CH_4 e N_2) a 298 K. Em seguida, construiu-se uma isoterma para uma mistura ternária com proporções típicas do gás natural, de modo a representar de forma mais realista o comportamento do sistema. Por fim, foram consideradas misturas binárias representativas ($\text{CO}_2 : \text{N}_2$ e $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$), com o objetivo de investigar os efeitos competitivos na adsorção. A Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST) foi aplicada para estimar as seletividades nessas misturas. As energias de adsorção (ΔH_{ads}) foram estimadas a partir de simulações clássicas, considerando uma pressão próxima de 102,737 kPa (1 atm) e temperatura de 298 K.

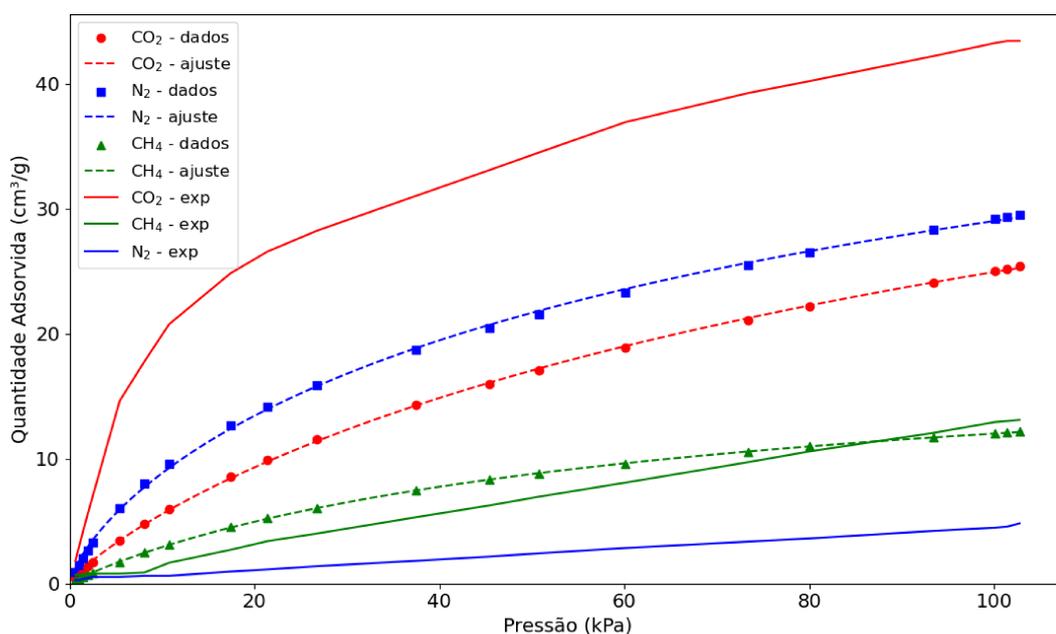


Figura 15 – Isotermas de adsorção dos componentes puros a 298 K. Dados experimentais retirados da referência.⁶⁰

A Figura 15 apresenta as isotermas de adsorção para os componentes puros, considerando pressões entre 0,613 e 102,737 kPa, com 21 pontos distribuídos ao longo desse intervalo. As curvas foram ajustadas utilizando a equação de Freundlich-Langmuir, cujos parâmetros estão listados no Apêndice E. Os resultados simulados mostram concordância qualitativa razoável com os dados experimentais, oferecendo indícios a afinidade do CO_2 por adsorção em baixas pressões. No entanto, observa-se também que o N_2 apresenta uma afinidade superior ao CO_2 ao longo da faixa analisada, o que contraria as tendências relatadas experimentalmente.

Esse comportamento pode ser atribuído às limitações dos campos de força clássicos empregados nas simulações. Por se tratar de um método semiempírico, algumas interações específicas — como forças fracas ou efeitos quadrupolares entre a molécula de adsorvato e os sítios ativos do adsorvente — podem não ser adequadamente descritas. Isso pode resultar em subestimação (como no caso do CO_2) ou superestimação (como no caso do N_2) das quantidades adsorvidas.

Como forma de compreender o comportamento de outros componentes e explorar uma faixa de pressões mais ampla, foi realizada uma extrapolação dos dados de adsorção para o intervalo entre 200 kPa e 1000 kPa. Além disso, foram considerados dois novos componentes: etano (C_2H_6) e propano (C_3H_8).

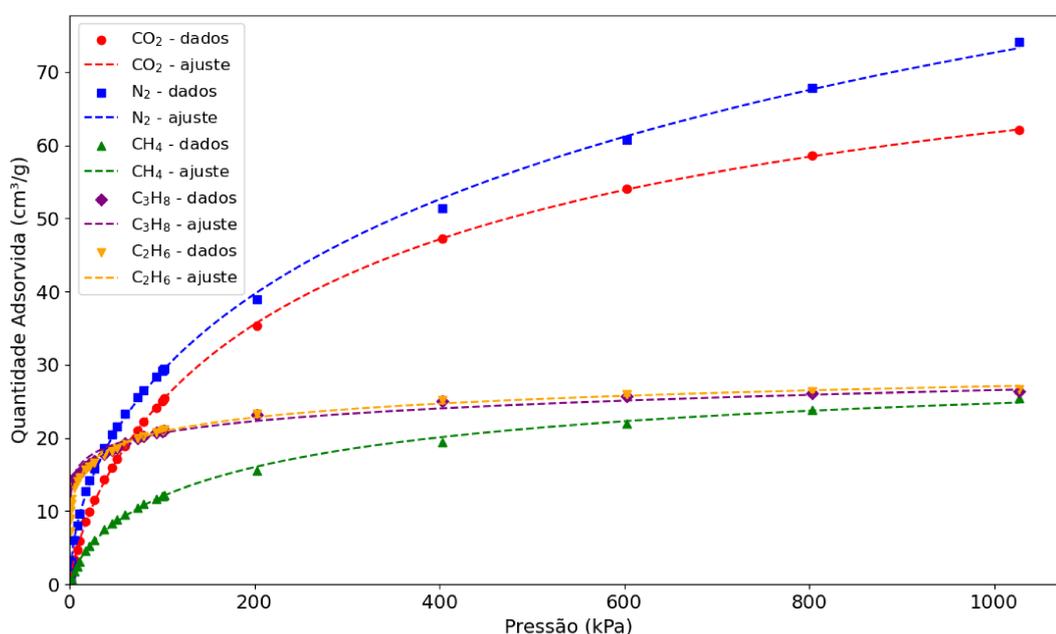


Figura 16 – Isotermas de adsorção extrapoladas para diferentes gases no intervalo de 0,6 a 1027,38 kPa.

A partir da Figura 16, observa-se que os hidrocarbonetos mais pesados, C_2H_6 e C_3H_8 , atingem rapidamente o regime de saturação, por volta de 100 kPa. O metano (CH_4), por sua vez, começa a apresentar saturação em torno de 600 kPa. Em contraste, o dióxido de carbono (CO_2) apresenta uma tendência de desaceleração na adsorção em altas pressões, sem, no entanto, atingir claramente o regime de saturação. No nitrogênio (N_2) exibe comportamento crescente ao longo de toda a faixa de pressão analisada.

Apesar das discrepâncias observadas para o N_2 — especialmente a superestimação sistemática da adsorção ao longo de toda a faixa de pressões, quando comparado aos dados experimentais disponíveis na literatura [60] — o modelo foi capaz de capturar qualitativamente a tendência de maior afinidade do CO_2 em baixas pressões. Tal comportamento indica um ajuste com limitações, mas que ainda oferece informações relevantes sobre o mecanismo de adsorção.

Além disso, observa-se que os hidrocarbonetos mais longos apresentam saturação em pressões relativamente baixas, o que pode estar associado ao seu maior diâmetro cinético — conforme mostrado na Tabela 1 — o que, por sua vez, limita o acesso a cavidades menores e favorece a adsorção apenas nas regiões mais acessíveis da estrutura.

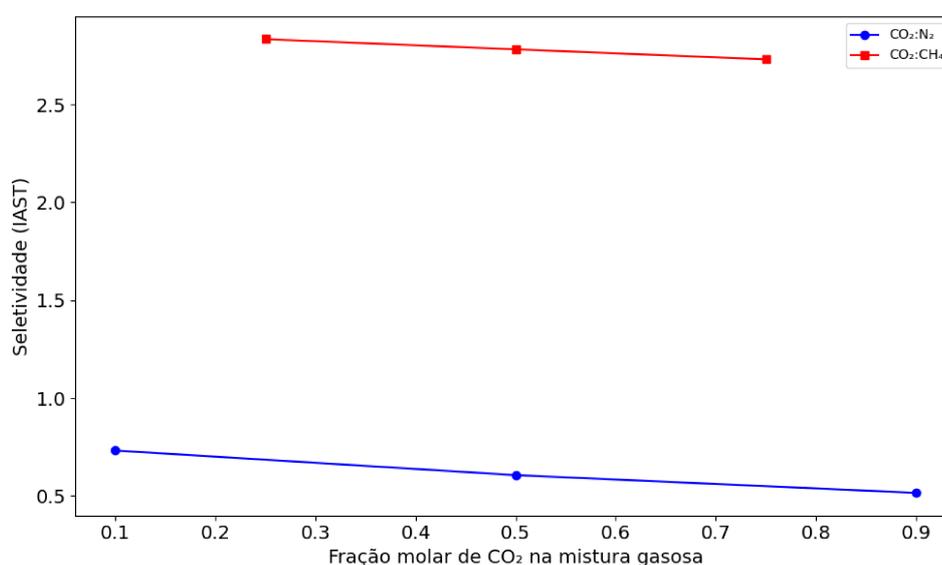


Figura 17 – Seletividade do CO_2 prevista pela Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST) para misturas binárias $CO_2:CH_4$ e $CO_2:N_2$ na $CrOFOUR-1-Ni$ a 298 K

Para compreender de forma mais detalhada os efeitos competitivos entre os componentes da mistura gasosa, aplicou-se a Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST), com base nas isotermas obtidas para os sistemas binários. Inicialmente, adotou-se o CO_2 como referência, avaliando sua seletividade frente aos demais gases. Conforme ilustrado na Figura 17, o sistema $CO_2:CH_4$ apresenta uma seletividade IAST elevada (próxima de 2,8), mantendo-se praticamente constante ao longo da variação da fração molar de CO_2 na mistura.

Em contraste, o sistema $CO_2:N_2$ exibe seletividade significativamente inferior (sempre menor que 1), além de apresentar uma leve tendência de queda com o aumento da fração molar de CO_2 . Esse comportamento está de acordo com as isotermas de adsorção dos gases puros, nas quais a quantidade adsorvida de N_2 na MOF é similar à observada para o CO_2 , dificultando uma separação eficiente dessa mistura. Esses resultados evidenciam a importância da natureza química dos gases competidores, reforçando o papel das interações específicas com o CO_2 como principal impulsionador do processo de adsorção na $CrOFOUR-1-Ni$.

Para um cenário mais realista, considerou-se também uma mistura ternária composta

pelos principais constituintes do gás natural: CO_2 , N_2 e CH_4 . A composição adotada foi baseada nos dados de Faramawy e colaboradores,^[15] representando uma configuração típica de gás natural. A isoterma de adsorção foi construída na faixa de pressão de 0,6 a aproximadamente 100 kPa, conforme mostrado na Figura 18.

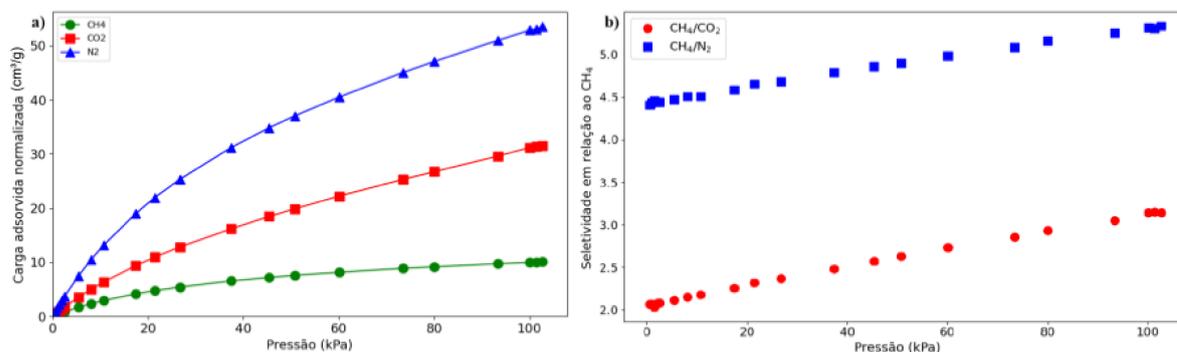


Figura 18 – a) Comportamento das isotermas de adsorção normalizadas em função da pressão para uma mistura representativa do gás natural, composta por frações molares de 0,85 para o CH_4 , 0,10 para o N_2 e 0,05 para o CO_2 , adsorvidos na estrutura *CrOFOUR-1-Ni* a 298 K; b) Evolução da seletividade IAST dos gases CO_2 e N_2 em relação ao CH_4 , em função da pressão, à mesma temperatura.

Nessas condições, a *MOF CrOFOUR-1-Ni* apresenta uma capacidade total de adsorção da mistura gasosa em torno de 16 cm³/g no ponto de maior pressão analisado (cerca de 102,7 kPa), sendo essa carga composta por aproximadamente 8,53 cm³/g de CH_4 , 5,35 cm³/g de N_2 e 1,57 cm³/g de CO_2 (ver Apêndice F). Para permitir uma comparação equitativa entre os diferentes componentes da mistura, cujas frações molares iniciais são desiguais, procedeu-se à normalização das cargas adsorvidas. Esse processo consistiu na divisão da carga adsorvida de cada gás por sua respectiva fração molar na fase gasosa, possibilitando a avaliação da eficiência relativa de adsorção de cada espécie em função de sua disponibilidade inicial na mistura.

Essa abordagem evidencia a afinidade seletiva da estrutura por determinados gases, corrigindo o viés causado pela predominância do metano (CH_4) na composição da mistura. Observa-se que, embora o metano apresente os maiores valores de adsorção absoluta, os gases CO_2 e N_2 demonstram uma eficiência de captura superior quando analisados sob o critério da normalização. A evolução da seletividade calculada via modelo IAST, tomando o CH_4 como componente de referência (alvo de recuperação), reforça essa tendência: tanto o CO_2 quanto o N_2 são preferencialmente adsorvidos em relação ao metano, comportamento que se intensifica com o aumento da pressão. Esse resultado destaca o potencial do material como agente purificador, especialmente para a remoção de contaminantes da corrente de gás natural.

Esses resultados fornecem um panorama inicial promissor sobre o desempenho da *CrOFOUR-1-Ni* na separação seletiva de contaminantes do gás natural. Por fim, para avaliar a tendência termodinâmica do processo, foram determinadas as energias de adsorção dos componentes puros, conforme discutido a seguir.

Com base nos dados apresentados na Tabela 11, observa-se que a adsorção é energética-

Tabela 11 – Entalpias e energias internas de adsorção a 298 K e 102,737 kPa

Molécula	ΔH (kcal/mol)	ΔU (kcal/mol)
CO_2	-7,6	-7,0
N_2	-6,1	-5,6
CH_4	-5,1	-4,5
C_2H_6	-6,9	-6,4
C_3H_8	-7,9	-7,3

mente favorável para todas as espécies analisadas. No entanto, um resultado interessante emerge: diferentemente do comportamento observado nas isotermas, a ordem de afinidade segundo as entalpias de adsorção é a seguinte:

$$C_3H_8 > CO_2 > C_2H_6 > N_2 > CH_4$$

Essa ordenação indica que, sob o ponto de vista energético, o C_3H_8 apresenta a maior afinidade com o material adsorvente, seguido de perto pelo CO_2 . Apesar das diferenças de entalpia entre algumas moléculas serem relativamente pequenas, esses valores refletem a intensidade das interações específicas com a estrutura da *MOF*. Na Figura 19, são ilustradas as tendências de variação da entalpia de adsorção em regimes de baixa pressão.

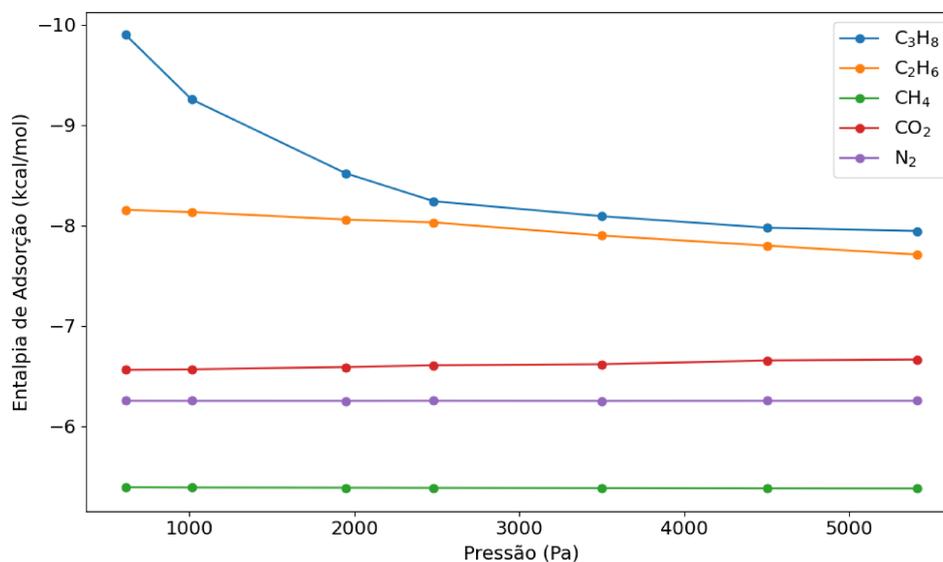


Figura 19 – Entalpias de adsorção em baixos regimes de pressão.

Observa-se que, em baixas pressões, as entalpias de adsorção dos gases CH_4 e N_2 permanecem praticamente constantes. O CO_2 , em particular, apresenta uma leve diminuição na entalpia de adsorção com o aumento da pressão, indicando interações ligeiramente mais fortes à medida que a ocupação dos sítios aumenta.

Por outro lado, o C_3H_8 exibe um comportamento distinto: em baixas pressões, sua entalpia de adsorção é menor (mais negativa), indicando forte interação com os poros da estrutura.

Contudo, à medida que a pressão aumenta, observa-se uma diminuição na intensidade dessas interações. Esse comportamento pode ser atribuído a efeitos estéricos decorrentes do maior volume molecular do C_3H_8 , que limita seu acesso aos sítios mais confinados da estrutura porosa da MOF, reduzindo sua capacidade de estabelecer interações eficientes em pressões elevadas. Um comportamento semelhante, porém mais sutil, é observado para o C_2H_6 , que apresenta um leve aumento na entalpia de adsorção com o incremento da pressão.

Embora os resultados obtidos por simulações de Monte Carlo proporcionem uma visão abrangente do comportamento de adsorção da *CrOFoUR-I-Ni*, especialmente em termos de capacidade, seletividade e afinidade energética, esses métodos não capturam aspectos dinâmicos e estruturais do sistema, como mobilidade intracristalina, difusão ou reestruturação local da matriz porosa.

Dessa forma, a próxima etapa deste trabalho consiste na realização de simulações de dinâmica molecular, com o intuito de investigar o comportamento dinâmico das moléculas adsorvidas, os mecanismos de transporte e os processos de reorganização estrutural dentro dos poros da MOF.

5.2.3 Dinâmica molecular

O estudo dinâmico das moléculas confinadas nos poros da MOF permite compreender o comportamento difusivo dos gases, além de oferecer subsídios adicionais para a interpretação dos resultados observados nas isotermas de adsorção e nas energias de interação. Essa abordagem possibilita uma análise mais abrangente dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

Para isso, são empregadas ferramentas como o deslocamento quadrático médio (MSD) e a função de autocorrelação da velocidade (VACF), que permitem, respectivamente, estimar os coeficientes de difusão e analisar o movimento das moléculas no interior dos poros. Adicionalmente, a função de distribuição radial (RDF) é utilizada para examinar a distribuição espacial das moléculas adsorvidas em relação aos sítios ativos da estrutura, permitindo estimar distâncias médias preferenciais de adsorção. Por meio da análise dos picos da função $g(\mathbf{r})$, é possível identificar faixas de distância com maior probabilidade de ocupação, refletindo o grau de ordenamento local e a afinidade entre os adsorvatos e a estrutura da MOF.

Inicialmente, foi realizada uma regressão linear sobre os pontos iniciais das curvas de MSD obtidas nas simulações, com o objetivo de extrair os coeficientes de difusão para cada sistema analisado. Como apresentado na Tabela 12, observa-se uma diminuição desses coeficientes à medida que o número de moléculas no sistema aumenta. Esse comportamento pode ser atribuído a diversos fatores, como o confinamento espacial, a restrição à movimentação das moléculas e a redução das regiões acessíveis dentro dos poros da MOF, provocada pela maior ocupação volumétrica.

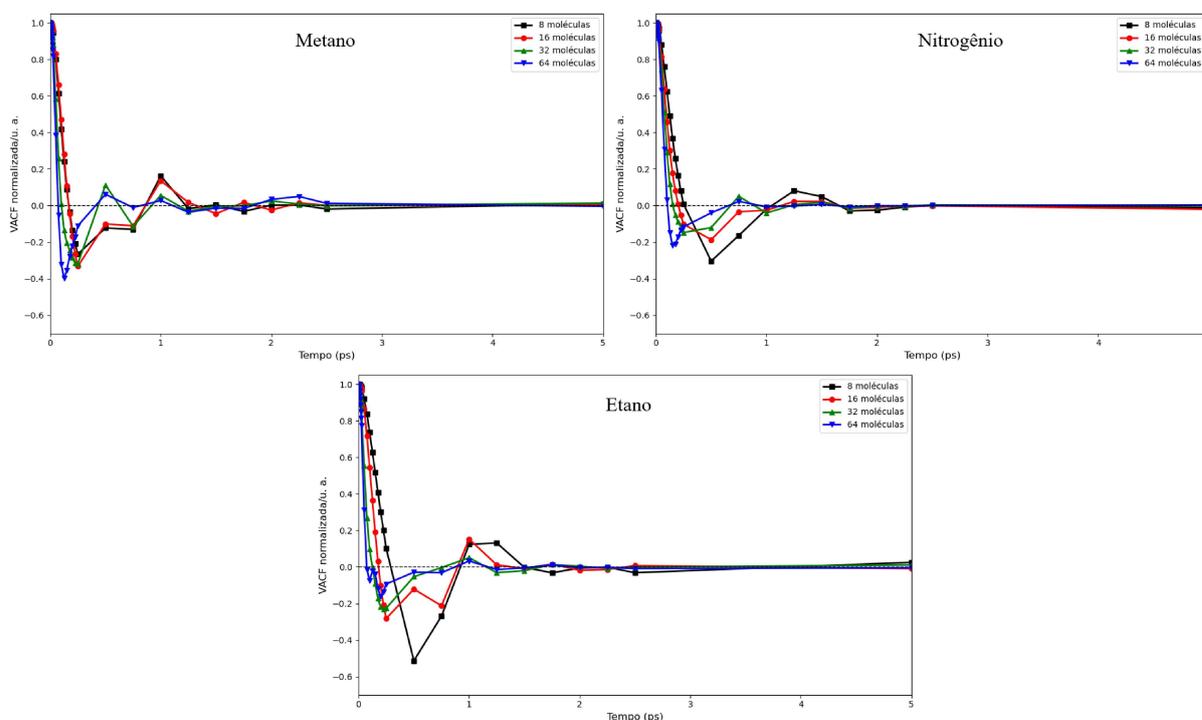
Observa-se que, nos regimes com 8 e 16 moléculas, os gases N_2 , CH_4 e C_2H_6 apresentam

Tabela 12 – Coeficientes de difusão para diferentes cargas.

Molécula	Coeficientes de Difusão ($\times 10^{-9}$ m ² /s)			
	8 moléculas	16 moléculas	32 moléculas	64 moléculas
N_2	11,24	8,59	6,76	0,17
CO_2	8,59	5,46	4,84	3,74
CH_4	13,65	14,38	8,22	0,09
C_2H_6	12,50	8,54	4,58	3,12
C_3H_8	7,51	4,73	2,96	1,53

os maiores coeficientes de difusão, indicando maior liberdade de movimentação no interior do poro nessas condições. O nitrogênio e o metano, por serem moléculas menores e com menor afinidade com os sítios ativos da *MOF*, tendem a exibir maior mobilidade. Já o etano (C_2H_6), embora possua maior massa e volume molecular, apresenta coeficientes de difusão elevados nesses regimes iniciais, comparáveis aos do N_2 e CH_4 . Esse comportamento pode indicar uma interação mais fraca com a estrutura da *MOF* ou uma difusão favorecida por características locais da topologia porosa. Além disso, o decaimento do coeficiente de difusão do etano com o aumento do número de moléculas ocorre de forma mais gradual, sugerindo uma transição mais suave entre os diferentes regimes de difusão.

A Figura 20 permite estabelecer um paralelo entre esses resultados e os valores extraídos do MSD, por meio da função de autocorrelação das velocidades.

Figura 20 – Função de autocorrelação das velocidades para as moléculas de CH_4 , N_2 e C_2H_6

Para o CH_4 , observa-se que, antes dos primeiros 0,5 ps de simulação, ocorre uma

mudança significativa na direção do movimento das moléculas, possivelmente devido a colisões com os átomos da rede ou a repulsões intermoleculares. Nota-se que os sistemas com 8 e 16 moléculas apresentam comportamentos bastante semelhantes, o que é coerente com os coeficientes de difusão extraídos do MSD. Além disso, o regime de equilíbrio dinâmico parece ser atingido entre 2 e 3 ps de simulação, com o VACF apresentando pequenas flutuações em torno de zero após esse intervalo.

No caso do N_2 , o sistema com 8 moléculas apresenta reversão de direção por volta de 0,5 ps, comportamento coerente com sua baixa massa e tamanho molecular. Os sistemas com 16 e 32 moléculas demonstram essa reversão ainda nos primeiros picossegundos, atingindo equilíbrio dinâmico próximo de 2 ps e pouco após 1 ps, respectivamente. O sistema com 64 moléculas, por sua vez, exibe comportamento de equilíbrio praticamente desde o início da simulação.

De forma consistente com o que se observa nos gráficos de VACF, os coeficientes de difusão extraídos do MSD mostram uma queda acentuada no regime de 64 moléculas para o CH_4 e o N_2 , sugerindo uma possível condensação dessas espécies nos poros da estrutura — isto é, elas encontram-se confinadas a ponto de terem comportamentos semelhantes a um líquido. Esse comportamento é corroborado pela rápida reversão de direção logo no início da simulação e pela estabilização precoce do VACF, especialmente evidente no N_2 , cujo "recochete" inicial já marca a entrada no regime de equilíbrio.

Para o C_2H_6 , o sistema com 8 moléculas apresenta maior liberdade de movimento, conforme indicado pelos valores do MSD, o que pode ser atribuído à forma como as moléculas estão distribuídas ao longo da estrutura, como ilustrado na Figura 21. Além disso, a função VACF apresenta valores mais negativos em comparação com os demais gases, sugerindo uma maior reversão de direção nas trajetórias. Esse comportamento pode estar relacionado ao maior volume molecular do etano, favorecendo colisões tanto entre as moléculas quanto com a estrutura da MOF. No sistema com 16 moléculas, observa-se mudança significativa de trajetória em torno de 0,8 ps. Já nos sistemas com 32 e 64 moléculas, o equilíbrio dinâmico é alcançado por volta de 1 ps, coerente com o aumento nas colisões e a consequente redução dos coeficientes de difusão observada nas análises de MSD.

Enquanto isso, para o CO_2 e o C_3H_8 , os coeficientes de difusão observados foram menores do que nos demais sistemas, o que é coerente tanto com o maior tamanho molecular quanto com as interações mais intensas entre essas moléculas e os sítios da estrutura. A Figura 22 permite correlacionar o comportamento dinâmico com os coeficientes de difusão extraídos do MSD, revelando a influência das colisões e das interações adsorvato-sítio na mobilidade das moléculas.

Para o CO_2 , observa-se que os sistemas com 8, 32 e 64 moléculas apresentam mudanças de direção em tempos similares, com uma estabilização subsequente do VACF em torno de 1 a 2 ps, marcada por oscilações suaves em torno de zero. O sistema com 16 moléculas, no entanto, mostra uma inversão mais acentuada da trajetória por volta de 1 ps, sugerindo uma forte interação

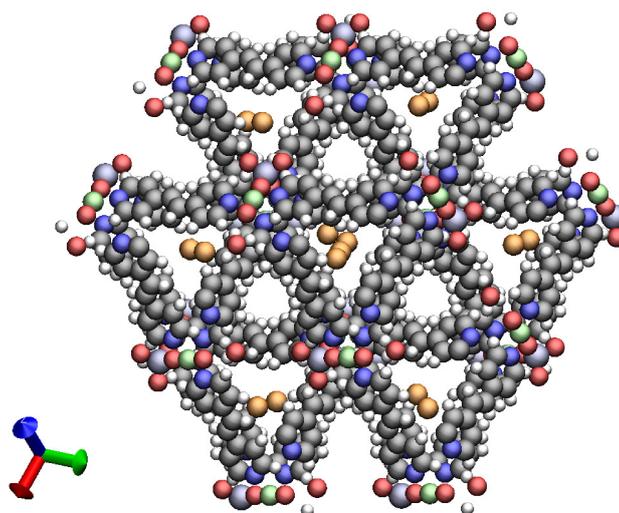


Figura 21 – Distribuição espacial das moléculas de C_2H_6 (em laranja) no interior da estrutura da MOF em simulação de dinâmica molecular com 8 moléculas.

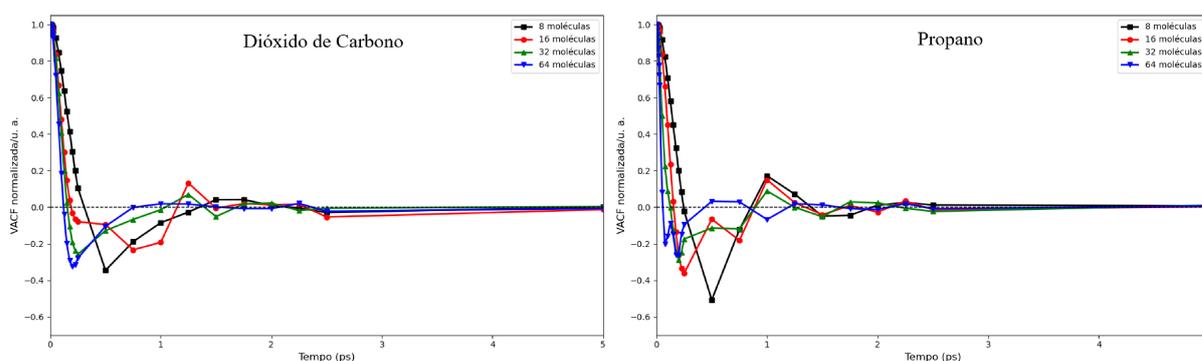


Figura 22 – Função de autocorrelação das velocidades para as moléculas de CO_2 e C_3H_8

entre as moléculas de CO_2 e os sítios da estrutura porosa ou repulsão entre as espécies. Esse comportamento está alinhado com os coeficientes de difusão mais baixos observados no MSD.

Para o C_3H_8 , a função VACF mostra uma forte inversão de trajetória no sistema com 8 moléculas, caracterizada por um valor negativo intenso logo após o início da simulação. No sistema com 16 moléculas, há uma tendência inicial de manutenção da trajetória, seguida por uma leve inversão por volta de 0,5 ps. Em seguida, observa-se um regime de oscilações suaves até que o equilíbrio dinâmico seja atingido. Esse comportamento reflete o maior volume molecular e as interações intermoleculares do propano, que dificultam sua difusão nos poros da estrutura, como evidenciado pelos baixos coeficientes extraídos do MSD.

Por fim, a análise da função de distribuição radial $g(\mathbf{r})$ foi conduzida para investigar a afinidade dos gases pela região do sítio aniônico da estrutura *CrOFour-1-Ni*. É importante destacar que as espécies analisadas apresentam geometrias próximas ao formato esférico, com representações simplificadas utilizadas nos cálculos. O CO_2 mantém sua estrutura linear original, enquanto o CH_4 é tratado como uma única esfera. O N_2 é representado por dois átomos de nitrogênio e um centro de massa localizado no meio da ligação. Para o C_3H_8 , a representação é

feita por três esferas — duas correspondentes aos grupos CH_3 e uma ao grupo CH_2 . Já o C_2H_6 é modelado por duas esferas, representando os dois grupos CH_3 .

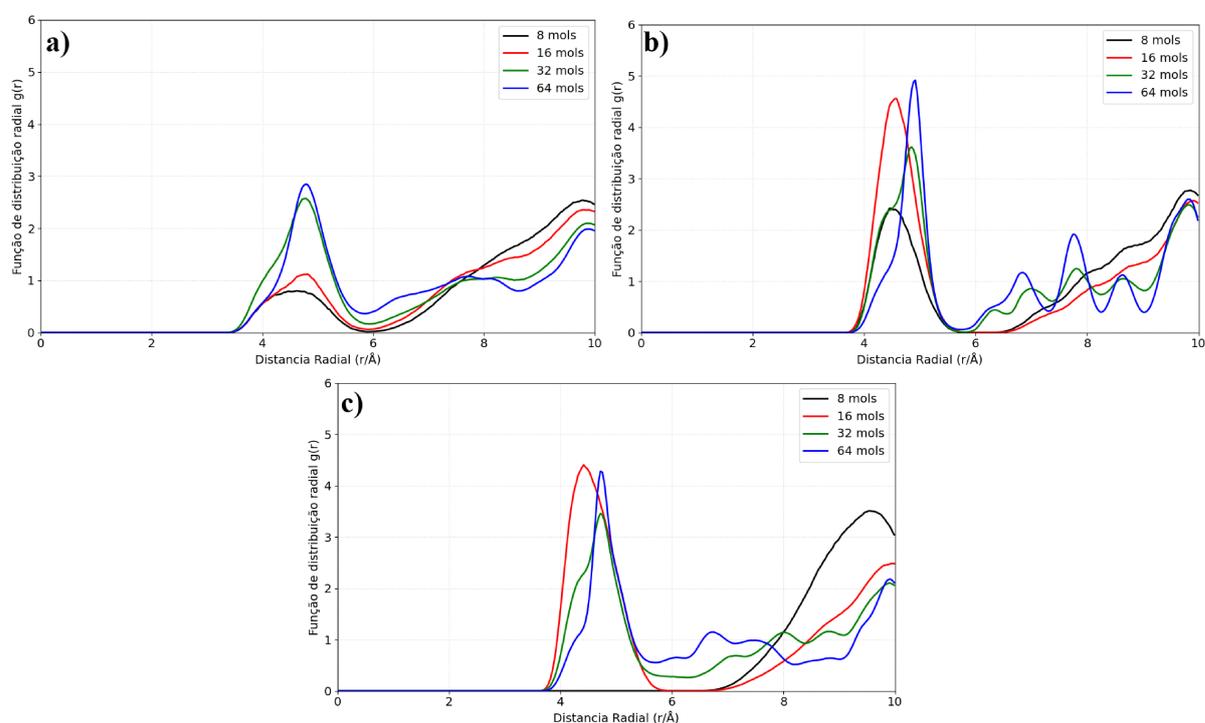


Figura 23 – Função de distribuição radial dos sistemas: a) N_2 , b) CH_4 e c) C_2H_6 .

A Figura 23 apresenta os resultados obtidos para as moléculas de N_2 , CH_4 e C_2H_6 (grupo CH_3) em relação ao átomo de Cr. Para o N_2 (Figura 23a), observa-se um perfil amplo e pouco definido, com aumento na altura do pico na região de 4–6 Å à medida que o número de moléculas aumenta. Esse comportamento sugere que o N_2 se distribui de forma difusa nos canais da MOF, sem apresentar preferência clara pelos sítios aniônicos.

No caso do CH_4 (Figura 23b), há um pico mais bem definido próximo de 4,5 Å, indicando maior proximidade do gás em relação ao sítio de Cr. Um leve "ombro", observado no sistema com 32 moléculas, pode estar relacionado à reorganização espacial das moléculas ou a colisões intermoleculares. A presença desse pico revela uma organização moderada do CH_4 ao redor do sítio aniônico.

Já o perfil do grupo CH_3 do C_2H_6 (Figura 23c) não apresenta picos significativos na vizinhança do Cr. A elevação de $g(r)$ ocorre apenas acima de 9 Å, o que evidencia que o etano não tende a se aproximar dos sítios aniônicos. Esse comportamento pode estar relacionado à mobilidade relativamente maior dessa molécula e à sua preferência por interações com regiões orgânicas da estrutura, conforme será discutido na Seção 5.2.4.

A Figura 24a mostra que os átomos de carbono do CO_2 apresentam um pico pronunciado em torno de 4,5 Å, sendo mais intenso para o sistema com 32 moléculas. Esse comportamento indica uma interação preferencial do C do CO_2 com os sítios aniônicos, sugerindo um alinhamento favorável das moléculas ao redor do Cr. O subsequente decréscimo da intensidade no sistema

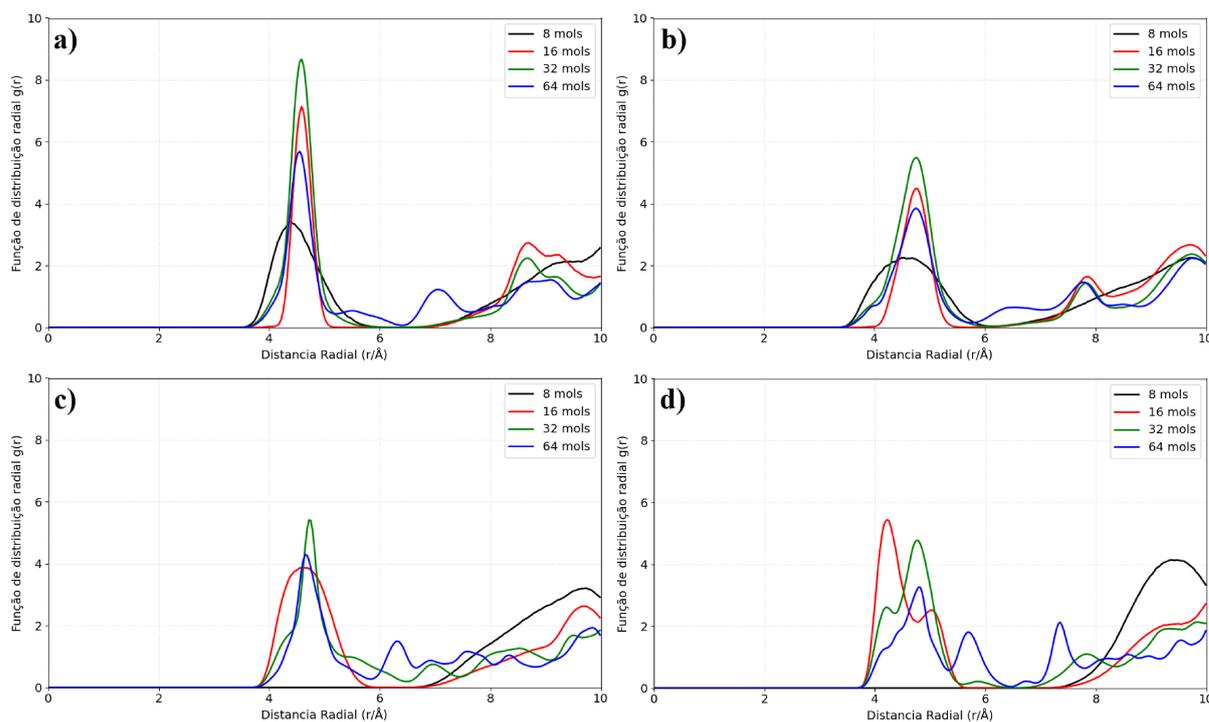


Figura 24 – Função de distribuição radial dos sistemas: a) C_{CO_2} , b) O_{CO_2} , c) CH_3 do C_3H_8 , e d) CH_2 do C_3H_8 .

com 64 moléculas pode indicar a saturação dos sítios disponíveis, levando a uma redistribuição espacial das moléculas.

Por outro lado, a Figura 24b revela um perfil menos definido para os átomos de oxigênio do CO_2 , com menor intensidade e distribuição mais ampla. Isso indica que os oxigênios acompanham a orientação espacial da molécula, mas não interagem diretamente com os sítios aniônicos — o que é coerente com o caráter negativo tanto dos átomos de oxigênio quanto dos sítios metálicos.

As Figuras 24c e 24d, correspondentes aos grupos CH_3 e CH_2 do C_3H_8 , respectivamente, apresentam perfis semelhantes, especialmente no sistema com 8 moléculas, em que se observa maior intensidade dos picos na região de 9,5 Å. No entanto, tal comportamento parece estar mais relacionado à disposição inicial das moléculas no poro do que à afinidade com os sítios aniônicos. A ausência de uma tendência clara com o aumento da concentração sugere que a organização espacial do propano é governada por efeitos estéricos e de exclusão de volume, com aproximações ocasionais ao sítio aniônico ocorrendo de forma aleatória.

Com base nessas análises, observa-se que a $CrO_{FOUR-1-Ni}$ apresenta um comportamento seletivo favorável ao CO_2 , especialmente em regimes de baixa concentração, devido à sua afinidade com os sítios aniônicos da estrutura. Esse comportamento é corroborado pelos coeficientes de difusão obtidos para diferentes sistemas (vide Tabela 12). Nessa tabela, nota-se uma diminuição acentuada dos coeficientes para o CO_2 com o aumento da carga molecular (de 8,59 para $3,74 \times 10^{-9} m^2/s$ entre 8 e 64 moléculas), o que sugere sua forte interação com a estrutura e consequente redução de mobilidade.

Além disso, a estrutura mostra-se promissora para separações por tamanho, visto que o C_3H_8 apresenta o menor coeficiente de difusão entre as espécies analisadas (caindo de 7,51 para $1,53 \times 10^{-9} m^2/s$), indicando restrição ao transporte devido ao seu maior volume molecular. Portanto, a MOF *CrOFOUR-I-Ni* se revela eficaz tanto em separações cinéticas, especialmente para misturas como $CO_2 : N_2$, $CO_2 : CH_4$ e $CO_2 : C_2H_6$, quanto por exclusão de tamanho no caso do C_3H_8 .

O decaimento abrupto nos coeficientes de difusão observados para N_2 e CH_4 nos sistemas com 64 moléculas pode ser explicado pela possível condensação dessas espécies nas cavidades da MOF, indicando um regime de confinamento mais severo. Ambas possuem baixo diâmetro cinético, o que favorece sua inserção em maior número nos poros da estrutura. No caso do CH_4 , ainda que não interaja diretamente com os sítios aniônicos, apresenta certa afinidade com os espaçadores da MOF (ver seção 5.2.4), o que contribui para sua retenção. Já o N_2 , por não apresentar interação preferencial com regiões específicas, tende a ocupar os espaços disponíveis de forma difusa. À medida que as cavidades se saturam, a mobilidade da molécula é reduzida devido ao aumento das colisões e repulsões estéricas, levando à diminuição acentuada de sua difusividade.

Esses resultados demonstram que a dinâmica de difusão dos gases na estrutura *CrOFOUR-I-Ni* é fortemente influenciada tanto pela concentração quanto pela geometria e polaridade das moléculas. A seletividade observada para o CO_2 em regimes de baixa concentração, aliada à baixa mobilidade do C_3H_8 devido à obstrução estérica, evidencia o potencial do material para separações cinéticas e por exclusão de tamanho. No entanto, para uma compreensão mais profunda dos mecanismos de adsorção envolvidos — especialmente no que diz respeito às interações específicas entre os gases e os sítios ativos da MOF — é necessário investigar os aspectos termodinâmicos e eletrônicos das interações. Assim, na próxima seção, serão abordadas as energias de adsorção e os mapas de interações não covalentes (NCI), visando esclarecer a natureza e intensidade das forças que regem o reconhecimento molecular e a afinidade entre os gases e a matriz porosa.

5.2.4 Energias de adsorção e análise das interações não covalentes - NCI

Tendo em vista os resultados obtidos nas isotermas e nas simulações de dinâmica molecular, a etapa seguinte consistiu na análise das energias de adsorção e das interações não covalentes, com o objetivo de compreender os mecanismos intermoleculares que favorecem a seletividade da *CrOFOUR-I-Ni*. O estudo foi realizado com base na célula unitária reduzida e previamente otimizada, na qual as moléculas gasosas de interesse foram inseridas nas cavidades para análise de seu comportamento.

Durante a construção dos sistemas, observou-se uma tendência geral das moléculas a se deslocarem para o centro da cavidade. Além disso, foram observadas interações entre os hidrocarbonetos e os ligantes orgânicos, sugerindo a ocorrência de interações do tipo dipolo

induzido.

A Tabela 13 apresenta as energias de adsorção, bem como as menores distâncias observadas entre a molécula e o átomo de cromo presente no ânion cromato da estrutura. Para os hidrocarbonetos, considerou-se a menor distância entre os hidrogênios e o Cr; para o N_2 , a menor distância entre o N e o Cr; e para o CO_2 , entre o C central e o Cr.

Tabela 13 – Energias de adsorção (ΔE_{ads}) e distâncias entre o átomo de cromo do ânion cromato e as moléculas adsorvidas (Cr–X), obtidas por DFT.

Molécula gasosa	ΔE_{ads} (kcal/mol)	Distância Cr–X (Å)
N_2	–5,9	7,5
CO_2	–6,9	7,4
CH_4	–6,2	5,6
C_2H_6	–10,0	7,2
C_3H_8	–12,9	6,4

Energeticamente, todas as adsorções mostraram-se favoráveis segundo os valores de ΔE_{ads} obtidos via DFT, apresentados na Tabela 13. Diferentemente do que se observa na Tabela 11, as energias extraídas de cálculos de estrutura eletrônica não consideram contribuições translacionais, rotacionais, vibracionais ou entálpicas. As condições empregadas correspondem a 0 K em vácuo, uma vez que não há presença de solventes, nem de forma explícita nem implícita na estrutura. As tendências observadas indicam que os hidrocarbonetos maiores apresentam interações mais fortes em comparação aos demais gases estudados.

Também se observa que as distâncias entre os adsorvatos e o átomo de Cr são relativamente elevadas, especialmente no caso do CO_2 . Em termos de interação com a cavidade, os hidrocarbonetos se destacam — particularmente o etano e o propano — por interagirem mais intensamente com os ligantes orgânicos da *MOF*, possivelmente por meio de forças do tipo dipolo induzido. Esse comportamento é ilustrado na Figura 25.

Por outro lado, nos sistemas com CO_2 e N_2 , observam-se interações fracas ou quase inexistentes, respectivamente. No caso do N_2 , esse comportamento era esperado, dado que se trata de uma molécula pequena, apolar e com baixa polarizabilidade. Para o CO_2 , entretanto, é importante considerar uma limitação do modelo utilizado: devido à redução da célula unitária, a simulação representa apenas uma porção do material, enquanto a continuidade estrutural é imposta artificialmente pelas condições periódicas de contorno. A cavidade analisada pode conter barreiras estruturais que dificultam a aproximação do CO_2 ao ânion CrO_4^{2-} , enfraquecendo sua interação. Essa limitação torna-se mais evidente quando se utiliza uma supercélula expandida nas três direções, conforme ilustrado na Figura 26.

Como pode ser observado, a interação com o sítio aniônico seria favorecida no centro da supercélula, onde os oxigênios do ânion estão orientados nessa direção, sem interferências estruturais significativas. A construção desse tipo de *MOF* — pilarizada por ânions — utiliza esses grupos tanto como funcionalizantes quanto como componentes estruturais. Na cavidade

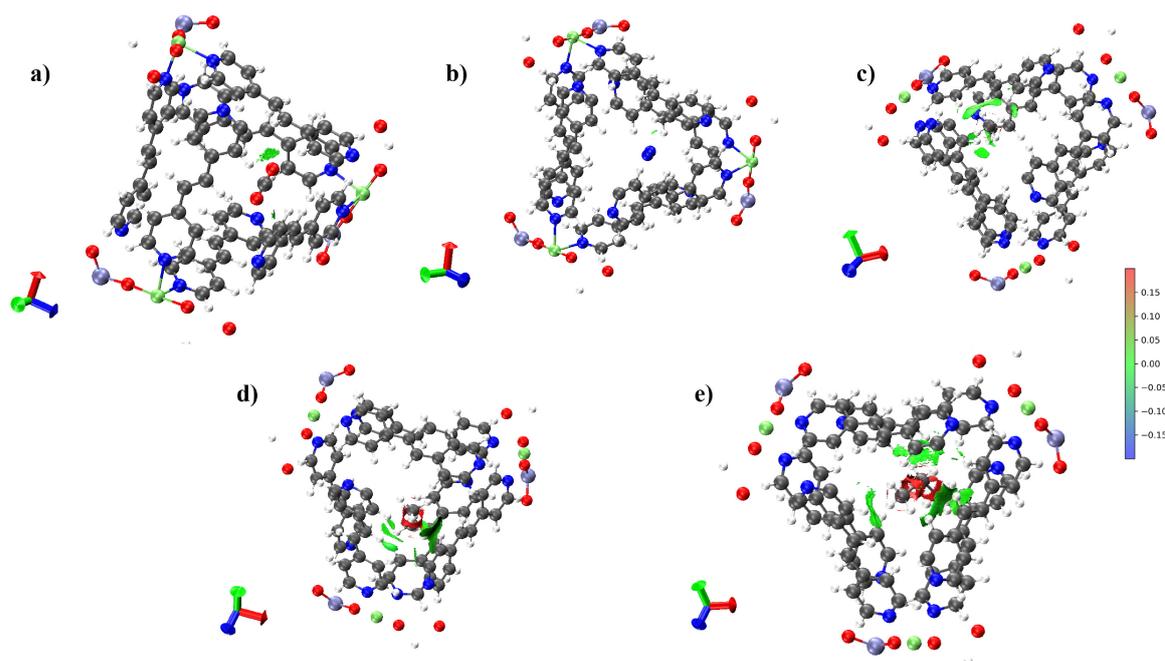


Figura 25 – Análise NCI com isosuperfícies de 0,6 u.a. a) Sistema CO_2 ; b) Sistema N_2 ; c) Sistema CH_4 ; d) Sistema C_2H_6 ; e) Sistema C_3H_8 . Legenda para átomos: Carbono (cinza), Nitrogênio (azul), Hidrogênio (branco), Oxigênio (vermelho), Níquel (verde), Cromo (azul acinzentado).

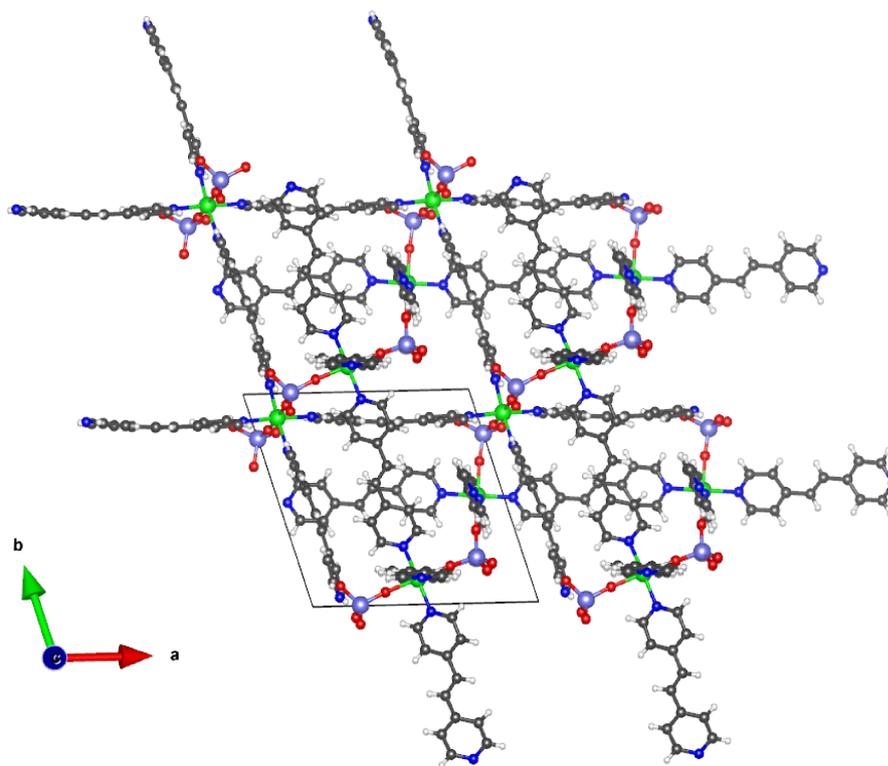


Figura 26 – Representação de uma supercélula da $CrOFOUR-1-Ni$.

analisada, dois dos quatro oxigênios disponíveis atuam como conectores para as unidades secundárias de construção (SBU), enquanto os outros dois permanecem voltados para uma região com menor impedimento estérico.

A seletividade observada decorre, em parte, das propriedades do CO_2 , uma molécula linear e polarizável, com um momento de quadrupolo significativo. O carbono central apresenta uma carga parcial positiva devido à retirada eletrônica pelos oxigênios terminais, o que o torna suscetível a interações eletrostáticas com regiões de alta densidade negativa. Nesse contexto, o ânion cromato atua como um centro atrativo, promovendo uma interação do tipo quadrupolo–carga.

Contudo, os dois oxigênios mais expostos do cromato — que potencialmente exercem maior influência nas interações com as moléculas adsorvidas — não estão plenamente representados no modelo simplificado adotado. Essa limitação pode ter comprometido a descrição precisa do processo de adsorção, resultando em distâncias que não refletem adequadamente uma interação mais efetiva entre o sítio aniônico e o CO_2 , conforme sugerido pelas distribuições observadas na função radial apresentada na Seção 5.2.3. Uma alternativa promissora seria ampliar a região modelada por meio de uma abordagem mais abrangente de modelagem molecular, adotando um recorte baseado na supercélula ou mesmo na estrutura original antes da redução, de modo a capturar com maior fidelidade as interações relevantes.

Assim, concluída a análise da estrutura *CrOFOUR-1-Ni* e suas propriedades de adsorção, direciona-se agora a atenção para a estrutura análoga *MoFOUR-1-Ni*. Neste contexto, torna-se necessário o processo de parametrização do íon molibdato, dada a ausência de parâmetros adequados nos campos de força convencionais, o que é essencial para garantir uma descrição acurada das interações no sistema.

5.3 *MoOFOUR-1-Ni* e o processo de parametrização

Com base nas análises estruturais e eletrônicas realizadas até aqui, foi possível reunir informações fundamentais para a descrição do sistema *MoOFOUR-1-Ni*. A proposta de seletividade do CO_2 frente a outros componentes gasosos, tendo como principal mecanismo de adsorção as interações com o ânion molibdato (MoO_4^{2-}), torna-se crucial para o estudo desse fenômeno. No entanto, a utilização de parâmetros genéricos para o molibdênio em campos de força clássicos, como o UFF, mostrou-se insuficiente para descrever adequadamente alguns sistemas, o que motivou a necessidade de uma etapa de parametrização direcionada.

Nesta seção, descrevem-se a motivação e o processo de obtenção de parâmetros de Lennard-Jones para o molibdênio no contexto da *MoOFOUR-1-Ni*, com base em curvas de potencial derivadas de cálculos de estrutura eletrônica. A metodologia empregada visa garantir a compatibilidade entre os modelos clássicos de simulação e as características eletrônicas do sistema, viabilizando estudos de adsorção e transporte em ambientes porosos de forma mais realista.

É válido salientar que, até o momento, a parametrização foi realizada apenas para os sistemas puros contendo os gases CO_2 e CH_4 , enquanto o caso do N_2 ainda está em desen-

volvimento, não levando em conta os gases C_2H_6 e C_3H_8 . Isso se deve à necessidade de um referencial experimental para a parametrização, sendo utilizadas como base as isotermas de adsorção reportadas por Mona H. Mohamed e colaboradores.^[60]

Após a conclusão dos cálculos de estrutura eletrônica da *MoOFOUR-1-Ni*, a estrutura otimizada foi expandida para a construção de uma supercélula, e posteriormente submetida ao mesmo processo de caracterização realizado com a *CrOFOUR-1-Ni*, descrito na seção 5.2.1, utilizando os parâmetros do UFF e DREIDING. Os parâmetros extraídos diretamente do iRASPAs estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros estruturais da *MoOFOUR-1-Ni* obtidos a partir do CIF da supercélula no iRASPAs.

Parâmetro	Valor
$a/(\text{Å})$	27,300
$b/(\text{Å})$	27,300
$c/(\text{Å})$	27,301
Densidade (g/cm^3)	1,232
Fração de vazio de hélio (HVF)	0,216
Volume específico (cm^3/g)	0,811
Volume de poros acessível (cm^3/g)	0,175
Área superficial volumétrica (m^2/cm^3)	529,618
Área superficial gravimétrica (m^2/g)	429,957
Área superficial experimental ^[60] (m^2/g)	456
Molécula de sonda	CO_2

A caracterização realizada com os campos de força internos do iRASPAs apresentou boa concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura. É importante destacar que a estrutura simulada considera um sistema idealizado, isento de defeitos, solventes residuais ou impurezas, o que justifica a proximidade entre os valores obtidos e os experimentais, dentro de uma margem esperada para modelos teóricos.

Definidos os parâmetros estruturais das *MOFs*, o passo seguinte consistiu na realização de simulações utilizando o método de Monte Carlo, com o objetivo de coletar pontos e construir as isotermas de adsorção dos gases propostos para o estudo. No entanto, os resultados obtidos indicaram um desempenho insatisfatório do sistema, com representações muito abaixo do esperado, como ilustrado na Figura 27.

Considerando que a principal proposta deste material é a seletividade pelo CO_2 em relação a outros gases, os resultados simulados não refletiram adequadamente o comportamento experimental. Além disso, observa-se que a curva referente ao N_2 está superestimada, comportamento similar ao observado anteriormente para o sistema *CrOFOUR-1-Ni*. Por outro lado, os parâmetros do campo de força *UFF* mostraram-se adequados para o sistema contendo metano, apresentando boa concordância com os dados experimentais.

Diante desse cenário, uma das estratégias adotadas para contornar a limitação foi investir na parametrização específica do campo de força para o ânion molibdato. A escolha por essa

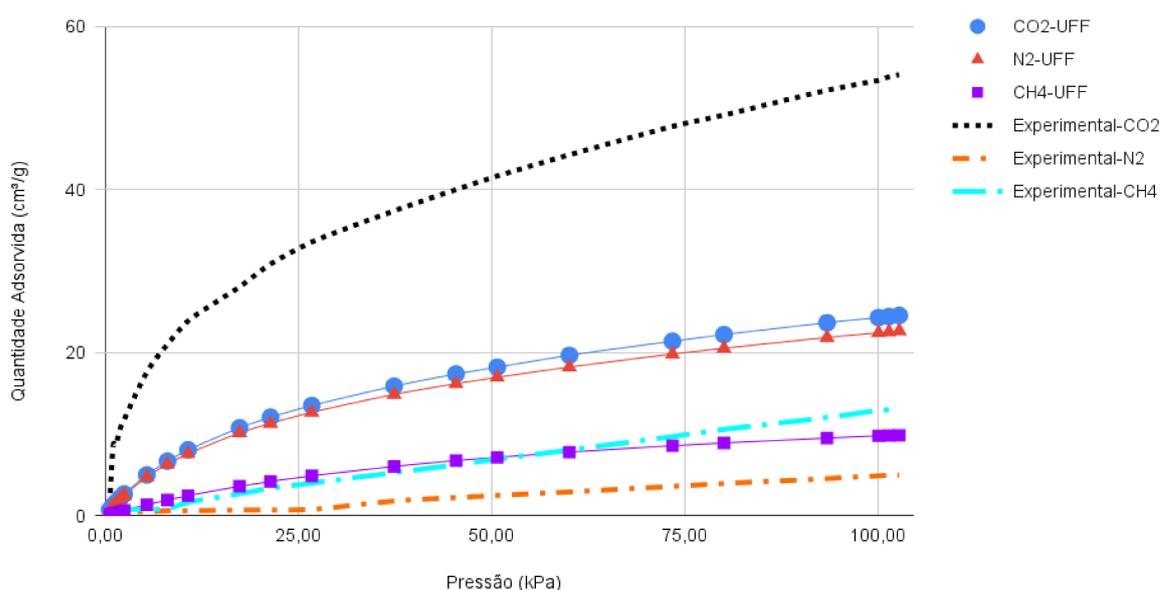


Figura 27 – Isoterma de adsorção a 298 K: Experimental x Parâmetros do UFF. Dados experimentais retirados da referência ⁶⁰

abordagem se justifica por dois motivos principais: (i) como destacado ao longo do texto, o principal mecanismo de ação dessas *MOFs* está associado à interação entre o ânion e o adsorvato; e (ii) a análise dos parâmetros de Lennard-Jones utilizados nas simulações clássicas revelou que a única diferença relevante entre os sistemas *CrOFOUR-1-Ni* e *MoOFOUR-1-Ni* está justamente nos metais centrais dos ânions.

Tabela 15 – Parâmetros de Lennard-Jones para *CrOFOUR-1-Ni* e *MoOFOUR-1-Ni*.

Átomo	CrOFOUR-1-Ni		MoOFOUR-1-Ni		Campo de Força
	ϵ/k_B (K)	$\sigma/(\text{Å})$	ϵ/k_B (K)	$\sigma/(\text{Å})$	
Cr / Mo	7,54825	2,69319	28,1813	2,71902	UFF
O	53,00000	3,30000	53,00000	3,30000	DREIDING
C	47,85620	3,47299	47,85620	3,47299	DREIDING
N	38,94920	3,26256	38,94920	3,26256	DREIDING
Ni	7,54825	2,52481	7,54825	2,52481	UFF
H	7,64893	2,84642	7,64893	2,84642	DREIDING

Como pode ser observado na Tabela 15, a única divergência entre os dois sistemas está nos parâmetros atribuídos ao metal do ânion — cromo ou molibdênio. Por essa razão, os esforços foram concentrados na obtenção e validação de novos parâmetros para o molibdênio, com vistas a uma representação mais fiel das interações de adsorção na estrutura *MoOFOUR-1-Ni*.

O primeiro sistema a ser parametrizado foi aquele contendo metano. Apesar dos parâmetros do campo de força UFF já apresentarem boa concordância com os dados experimentais, optou-se por investigar se uma parametrização específica para o sistema poderia promover alterações significativas nos parâmetros de Lennard-Jones. Todos os detalhes referentes à preparação do sistema encontram-se descritos na Seção 4.1.4.

Para o sistema $MoO_4^{2-}-CH_4$, tomamos como referência a distância entre os átomos de molibdênio e carbono ($Mo-C$). A Figura 28 apresenta as geometrias inicial e final do processo de afastamento do gás.

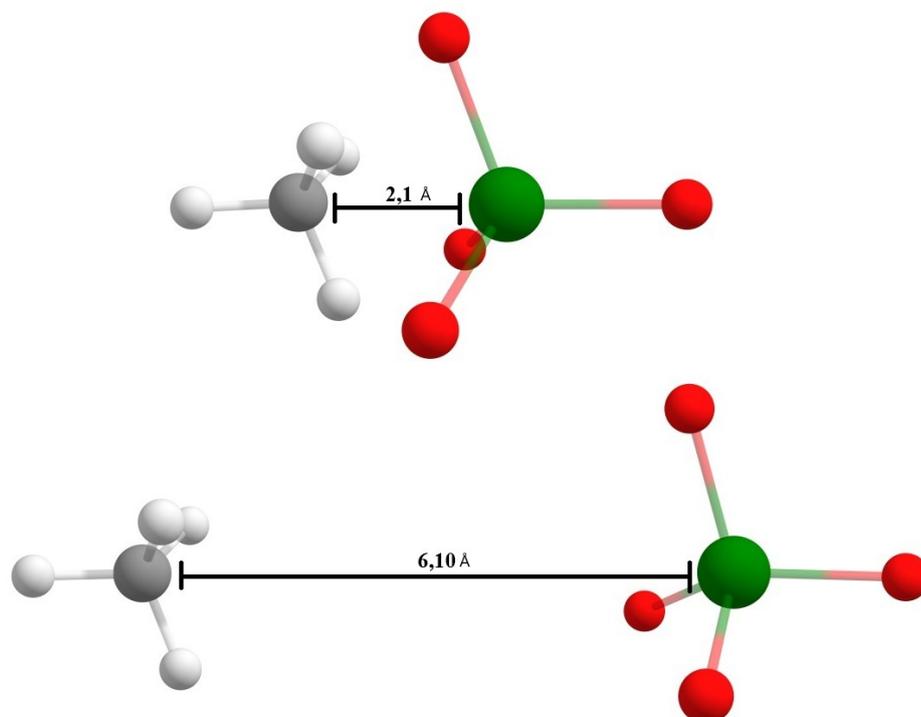


Figura 28 – Configurações inicial (acima) e final (abaixo) do sistema $MoO_4^{2-}-CH_4$ durante o scan de afastamento. Legenda dos átomos: carbono (cinza), hidrogênio (branco), oxigênio (vermelho) e molibdênio (verde escuro).

Os cálculos realizados são do tipo *single-point*, ou seja, sem otimização geométrica. Isso implica que as estruturas moleculares permanecem fixas ao longo de todo o processo. Na configuração inicial, predominam forças repulsivas entre os fragmentos, e, à medida que ocorre o afastamento progressivo até o ponto final, obtêm-se os valores de energia do sistema em cada etapa.

Em seguida, foi conduzido o processo de geração das variações de energia em função da distância, conforme o esquema descrito na metodologia. Com esses valores, foi possível construir o perfil da curva de energia potencial. Posteriormente, os dados foram utilizados num procedimento de ajuste para parâmetros otimizados e a extração dos parâmetros ϵ e σ , como ilustrado na Figura 29.

A curva sólida em vermelho representa o ajuste obtido a partir da soma das contribuições de Lennard-Jones e Coulomb, ajustadas aos pontos obtidos no processo de *scan* das espécies. Observa-se que a contribuição de Lennard-Jones se mantém predominantemente repulsiva (valores positivos) ao longo da maior parte da curva, indicando que, nesse sistema, as interações de van der Waals não favorecem a aproximação entre os fragmentos. Em contrapartida, a interação Coulombiana mostra-se atrativa na região considerada, compensando a repulsão de

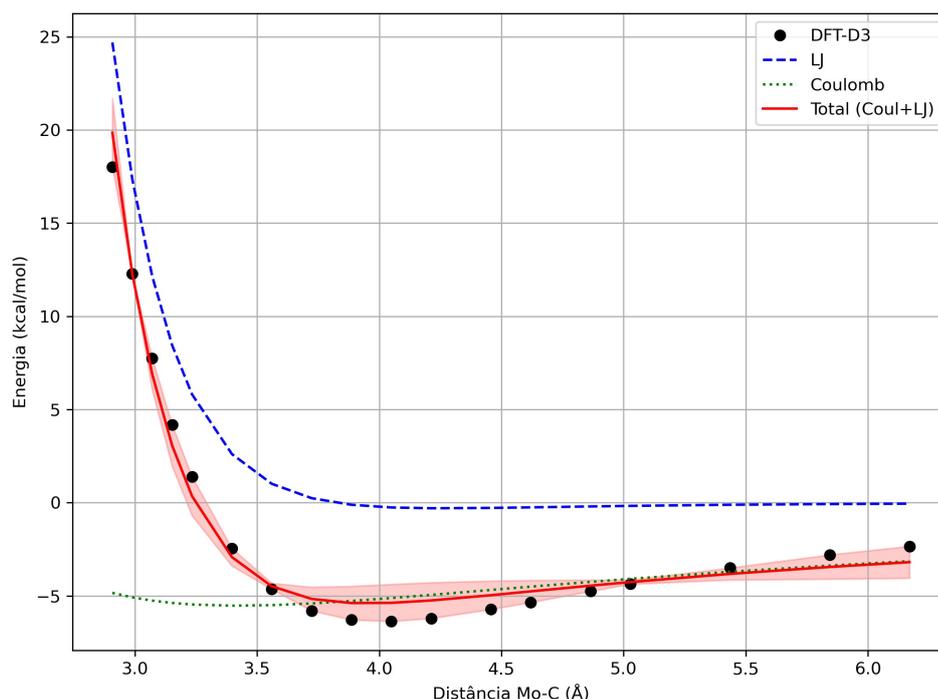


Figura 29 – Curva de energia potencial entre o ânion MoO_4^{2-} e o metano (CH_4) em função da distância Mo–C. Os pontos pretos correspondem aos valores obtidos via DFT. As curvas representam os ajustes clássicos: Lennard-Jones (azul), interação Coulombiana (verde) e a soma total (vermelho). A faixa vermelha indica a incerteza associada ao ajuste.

Lennard-Jones. A combinação dessas duas contribuições resultou em um ajuste coerente com os pontos de referência da parametrização, como evidenciado pelo baixo erro estatístico — calculado por meio da função de erro quadrático médio (RMSE), que quantifica a diferença entre os pontos *ab initio* e a curva ajustada —, indicado pela faixa vermelha clara.

Durante o processo de ajuste, a contribuição eletrostática (Coulombiana) foi mantida fixa, baseada nas cargas parciais previamente determinadas pelo método CHELPG (ver Apêndice H). Dessa forma, os únicos parâmetros livres no modelo são ϵ (profundidade do poço de potencial) e σ (distância na qual o potencial de Lennard-Jones é zero), que foram ajustados de forma a reproduzir da melhor maneira possível o perfil da curva de energia potencial calculada. Esses dois parâmetros são, portanto, interpretados como representações efetivas da interação de dispersão e repulsão entre os fragmentos analisados. Dessa forma, os novos parâmetros gerados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros de Lennard-Jones para MoO_4^{2-} - CH_4 obtidos a partir da parametrização com CH_4 .

Átomo	ϵ/k_B (K)	σ (Å)
Mo	5,0327	2,27925
O	12,9622	3,27189
Ni	7,54825	2,52481
C	47,8108	3,47000
N	38,9492	3,26256
H	7,5490	2,84000

Com os novos parâmetros obtidos, foram realizados cálculos adicionais no RASPA para a extração das cargas parciais dos átomos da *MOF*, bem como a estimativa da *HVF*, com o objetivo de posterior construção das isothermas de adsorção. Observou-se uma redução no valor do *HVF*, de 0,216 para 0,173, indicando uma possível alteração na acessibilidade dos poros após a parametrização.

A caracterização da superfície não foi realizada, uma vez que o software iRASPA não permite modificações diretas nos campos de força implementados sem alteração do código-fonte. Dessa forma, o foco do estudo de parametrização foi direcionado à comparação das isothermas de adsorção.

Na sequência, foram conduzidas simulações para a construção das isothermas nas mesmas condições de temperatura e pontos de pressão previamente adotados nas simulações com o UFF, desconsiderando extrapolações. A Figura 30 apresenta o comparativo entre os dados experimentais, os resultados com os parâmetros do UFF e aqueles obtidos pela nova parametrização.

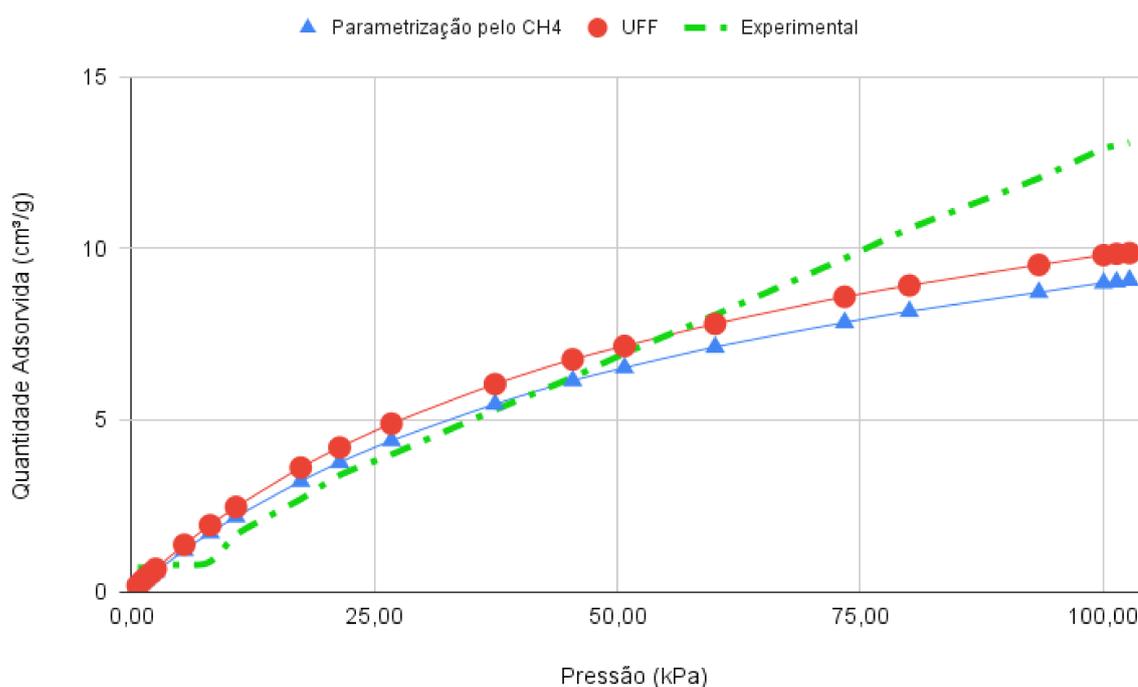


Figura 30 – Comparação das isothermas de adsorção do CH_4 geradas com os dados experimentais,⁶⁰ utilizando os parâmetros do UFF e os obtidos via parametrização.

Observa-se que, embora as isothermas obtidas com os parâmetros do UFF e da nova parametrização apresentem comportamentos similares, há diferenças notáveis nos valores dos parâmetros de Lennard-Jones. Em particular, o valor de ϵ para o molibdênio foi significativamente reduzido — aproximadamente seis vezes menor em relação ao UFF. O mesmo ocorre para o oxigênio, cujo ϵ passou de 53 para 12,96 K. O próximo passo consistiu em testar os parâmetros obtidos neste procedimento com o sistema contendo CO_2 , a fim de verificar o comportamento da isoterma para essa molécula.

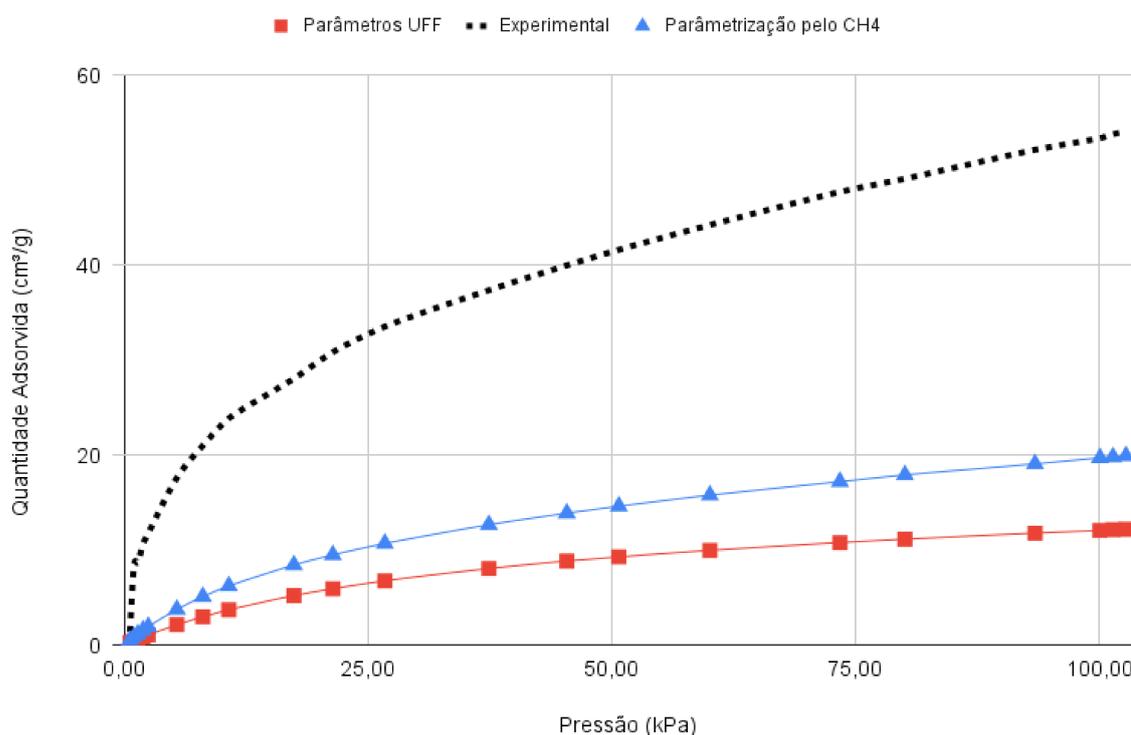


Figura 31 – Comparação das isotermas de adsorção do CO_2 geradas com os dados experimentais,⁶⁰ utilizando os parâmetros do UFF e os obtidos via parametrização do sistema com CH_4 .

Como apresentado na Figura 31, observa-se uma melhora no perfil da isoterma, embora ainda insuficiente para uma descrição satisfatória do fenômeno. Assim, o mesmo procedimento foi aplicado ao sistema $MoO_4^{2-}-CO_2$, com o objetivo de verificar o comportamento da curva de interação, extrair os parâmetros de Lennard-Jones (LJ) e, por fim, gerar a isoterma correspondente. Os procedimentos adotados foram os mesmos, e a curva ajustada pode ser visualizada na Figura 32. As cargas parciais atribuídas a cada espécie envolvida estão disponíveis no Apêndice H, enquanto os novos valores dos parâmetros de LJ estão apresentados na Tabela 17.

Na Figura 32, observa-se um comportamento contrastante em relação ao sistema com CH_4 . A curva de interação Coulombiana (em verde), que normalmente representa as interações de longo alcance entre espécies carregadas, apresenta-se predominantemente repulsiva ao longo de praticamente toda a varredura de distâncias. Isso se deve ao fato de que, embora o CO_2 seja uma molécula globalmente neutra, ele possui um momento de quadrupolo significativo e uma distribuição de carga assimétrica, com regiões parcialmente negativas nas extremidades (oxigênios). Quando se aproxima de um ânion como o MoO_4^{2-} , essa distribuição desfavorece interações atrativas de natureza eletrostática, especialmente nas orientações analisadas na varredura.

Por outro lado, a curva de Lennard-Jones (em azul) apresenta um poço de energia bem definido, com comportamento atrativo em uma faixa intermediária de distâncias, indicando que as interações de van der Waals são as principais responsáveis pela estabilização da interação entre o CO_2 e o ânion. Isso é coerente com a natureza apolar da molécula de CO_2 e reforça que,

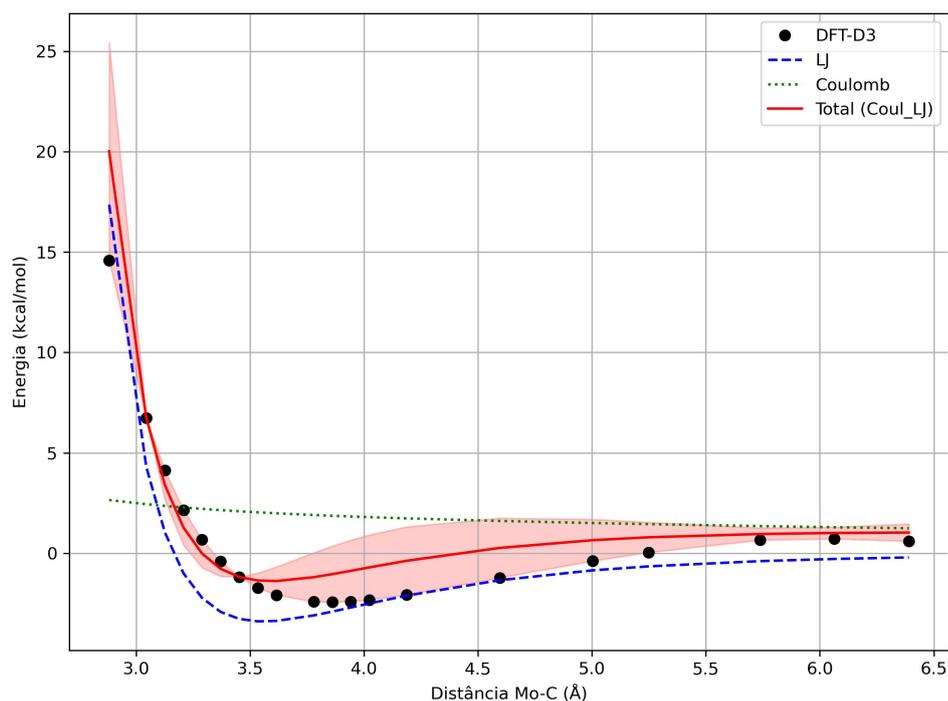


Figura 32 – Curva de energia potencial entre o ânion MoO_4^{2-} e o CO_2 em função da distância Mo-C. Os pontos pretos correspondem aos valores obtidos via DFT. As curvas representam os ajustes clássicos: Lennard-Jones (azul), interação Coulombiana (verde) e a soma total (vermelho). A faixa vermelha indica a incerteza associada ao ajuste.

em sistemas nos quais a contribuição eletrostática não favorece a atração, as forças de dispersão ganham importância relativa.

Dado que a curva de Lennard-Jones domina o comportamento atrativo nesse sistema, os valores de ϵ associados ao oxigênio e ao carbono do CO_2 tendem a ser mais elevados que aqueles observados para interações similares com o CH_4 . Isso reflete a necessidade de compensar a ausência de atração eletrostática com uma maior profundidade no poço de dispersão.

Tabela 17 – Parâmetros de Lennard-Jones para $MoO_4^{2-}-CO_2$ obtidos a partir da parametrização com CO_2 .

Átomo	ϵ/k_B (K)	σ (Å)
Mo	180,147	2,99818
O	236,634	2,83924
Ni	7,54825	2,52481
C	47,8056	3,47000
N	38,9492	3,26256
H	7,5490	2,84000

Como mencionado anteriormente, observa-se um aumento significativo nos valores de ϵ do oxigênio e do molibdênio — cerca de 4 e 6 vezes, respectivamente, em relação aos valores do UFF. Esse aumento reflete a natureza da interação entre os fragmentos analisados e a necessidade de uma descrição mais precisa do potencial de interação. Por fim, foram realizadas simulações para gerar novas isotermas, com o objetivo de comparar os diferentes conjuntos de parâmetros adotados até o momento.

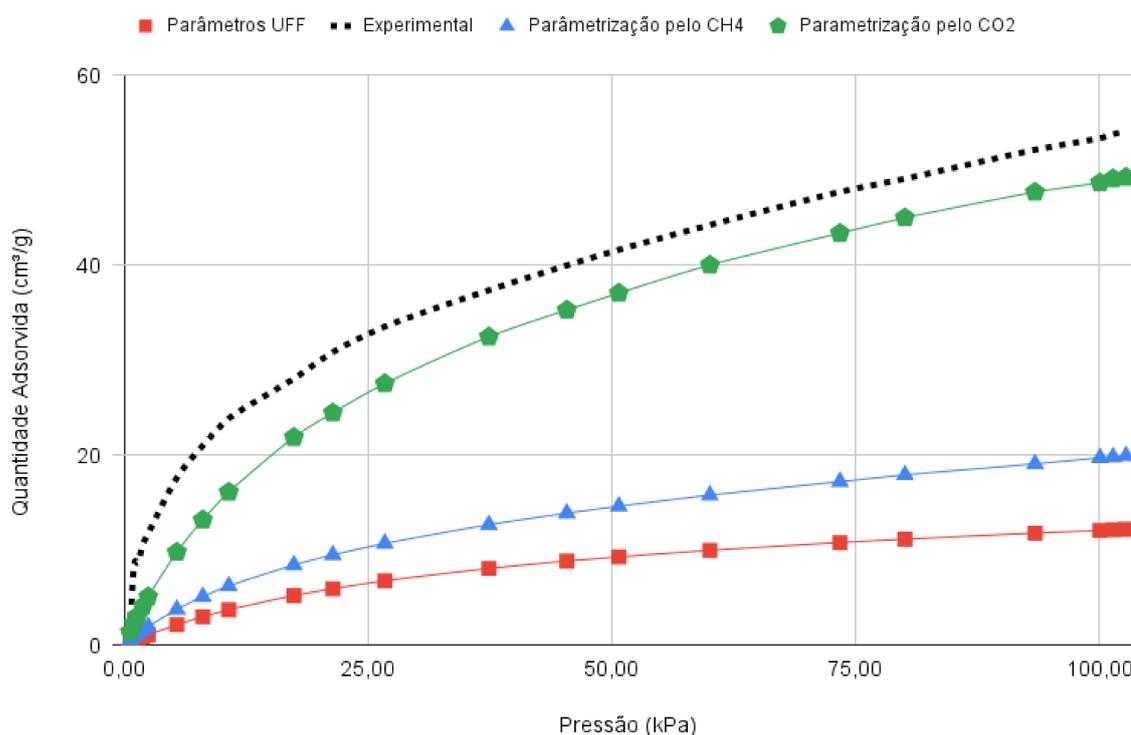


Figura 33 – Comparação das isotermas de adsorção do CO_2 com os dados experimentais,⁶⁰ utilizando os parâmetros do UFF e os obtidos via parametrização com CH_4 e CO_2 .

Como evidenciado na Figura 33, obteve-se uma melhora expressiva na reprodução da isoterma experimental, especialmente em comparação com os resultados baseados nos parâmetros do UFF e da parametrização com CH_4 . Esse resultado reforça a hipótese de que, para o fenômeno de adsorção estudado neste material, interações específicas — como quadrupolo–carga — exercem um papel relevante e podem não ser adequadamente representadas por conjuntos genéricos de parâmetros disponíveis nos campos de força tradicional. Isso destaca a necessidade de uma parametrização específica para o modelo estudado, a fim de alcançar uma descrição realista e quantitativa dos dados experimentais.

Vale salientar que o processo de parametrização torna-se complexo, pois, para se obter alta acurácia, além da coleta de energias em diferentes distâncias, seria necessário considerar diversas conformações, a fim de capturar diferentes tipos de interação entre os fragmentos analisados. A mudança de configuração no espaço e o reflexo nas curvas de energia x distância, podem ser vistos na figura 34, no sistema entre MoO_4^{2-} e CO_2 . É visto que o favorecimento da interação Carbono - Molibdato, consegue gerar um fundo na curva de energia potencial, enquanto o direcionamento Oxigênio - Molibdato, apresenta um perfil de curva inteiramente repulsivo, na faixa de distância selecionada. Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma boa aproximação do sistema em estudo em relação aos dados experimentais, de forma a selecionar o sistema que melhor descreve o comportamento, quando comparado aos dados experimentais.

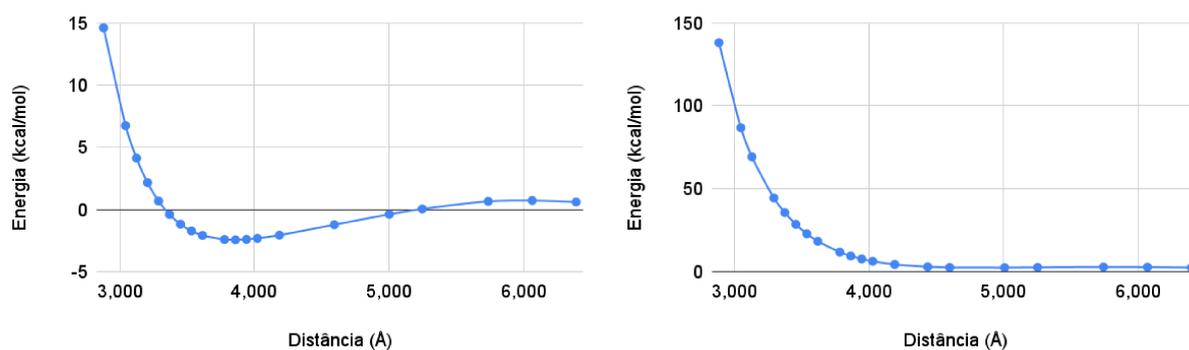


Figura 34 – Curvas de energia potencial entre os fragmentos MoO_4^{2-} e CO_2 . A esquerda com o carbono do CO_2 direcionado para o molibdato, à direita com o oxigênio do CO_2 direcionado para o molibdato.

Dessa forma, a parametrização realizada para descrever a interação entre a MOF e as moléculas gasosas a partir dos dados das isotermas, se mostraram adequadas. Considerando o objetivo deste trabalho, a escolha por um método computacionalmente acessível, mas fisicamente robusto, como a DFT, se justifica plenamente. Os parâmetros obtidos permitem representar de forma mais precisa as interações específicas entre o sólido e as moléculas-alvo, superando as limitações dos modelos genéricos. A partir deste ponto, torna-se possível discutir os impactos dessas modificações sobre os resultados de adsorção.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Por meio deste trabalho, foi possível investigar os fenômenos de adsorção em *APMOFs* em nível atômico, compreendendo os principais mecanismos de separação de gases por meio de cálculos de estrutura eletrônica e métodos clássicos. A junção dessas duas abordagens permitiu estudar o fenômeno e a proposta de separação desses materiais sob uma perspectiva mais abrangente.

Para a estrutura *CrOFOUR-1-Ni*, o estudo foi conduzido por duas frentes complementares. A primeira consistiu em sua caracterização eletrônica completa, com validação do modelo teórico por comparação com dados experimentais, abordando aspectos como o comportamento eletrônico — analisado por meio da estrutura de bandas — e a disponibilidade de estados eletrônicos nos sítios aniônicos, evidenciada pelas análises de *PDOS*.

A segunda abordagem focou nas interações entre adsorvente e adsorvato, utilizando análises NCI, simulações de Monte Carlo e de Dinâmica Molecular. Os resultados obtidos por métodos clássicos apresentaram boa concordância qualitativa com a literatura, permitindo compreender o comportamento da estrutura frente a gases já estudados, bem como extrapolar sua resposta para outros gases e pressões ainda não explorados experimentalmente. A partir das simulações via IAST, combinadas com a mimetização das proporções dos componentes do gás natural, demonstrou-se o potencial da estrutura na retenção de contaminantes. As isotermas obtidas e os dados de IAST indicaram seletividade acentuada para N_2 e CO_2 em misturas com CH_4 , como $N_2 : CH_4$ e $CO_2 : CH_4$, sendo o CH_4 adotado como referência.

A análise dinâmica, por sua vez, com base nos resultados de MSD, VACF e RDF, reforçou a seletividade para o CO_2 em regimes de baixa concentração, além de evidenciar a baixa mobilidade do C_3H_8 , atribuída à possível obstrução estérica — o que destaca o potencial do material tanto para separações cinéticas quanto por exclusão de tamanho. Observou-se também um regime de alto confinamento para as espécies N_2 e CH_4 , que pode ser explicado por suas baixas polaridades e pela saturação das regiões ativas nas simulações. As análises de NCI foram conduzidas em uma cavidade com os sítios principais já ocupados, o que limitou a observação direta das interações entre sítios desimpedidos e as moléculas gasosas. Ainda assim, foi possível verificar que os hidrocarbonetos interagem favoravelmente com essa região, predominantemente por forças de Van der Waals, enquanto o CO_2 e o N_2 apresentaram interações menos expressivas.

No caso da estrutura *MoOFOUR-1-Ni*, também foi possível realizar a caracterização eletrônica completa por meio de cálculos de DFT. O principal ponto de divergência em relação à abordagem clássica da *CrOFOUR-1-Ni* foi a inadequada representação do comportamento experimental nas isotermas de adsorção. Diante disso, adotou-se uma abordagem baseada na parametrização específica do sistema, com o objetivo de obter valores mais precisos para

os potenciais de Lennard-Jones. Os gases C_2H_6 e C_3H_8 não foram incluídos no processo de parametrização devido à ausência de dados experimentais de referência — especialmente isotermas comparativas.

Um ponto que merece destaque é que o tratamento por campos de força constitui uma abordagem matemático-empírica, que busca representar fenômenos físicos por meio da atribuição de parâmetros ajustáveis aplicados às expressões discutidas ao longo deste trabalho. Dessa forma, o uso de parâmetros genéricos nem sempre proporciona uma boa representação do sistema, dado que cada composto apresenta particularidades relacionadas ao seu ambiente químico. Tal constatação ficou evidente a partir dos valores obtidos na parametrização dos sistemas da *MoOFour-1-Ni*.

Em relação às perspectivas futuras, a parametrização do sistema com N_2 está em andamento, visando aprimorar a descrição da interação com a estrutura. Com a obtenção dos parâmetros para os sistemas CO_2 , CH_4 e N_2 , o próximo passo será estudar a seletividade frente a misturas gasosas, além de avaliar o comportamento dinâmico das espécies, replicando o protocolo já aplicado à *CrOFour-1-Ni*. Com a nova metodologia de parametrização validada, será possível aplicá-la também ao sistema N_2 -*CrOFour-1-Ni*, além de refinar a descrição da interação com o CO_2 , buscando uma melhor concordância com as isotermas experimentais disponíveis na literatura. Para as análises NCI, pretende-se modelar explicitamente regiões contendo oxigênios desimpedidos no ânion cromato, de modo a capturar com maior fidelidade a interação entre o íon MoO_4^{2-} e o CO_2 no ambiente da MOF — abordagem igualmente válida para estudos futuros com a *MoOFour-1-Ni*.

Por fim, esta série de *APMOFs* revela-se promissora, especialmente em regimes de baixa carga de gases ou baixas pressões, atuando como materiais eficientes na separação dos componentes do gás natural. Além disso, o estudo com dois gases ainda não reportados na literatura forneceu novas perspectivas sobre mecanismos adicionais de separação, para além das interações com os sítios aniônicos.

REFERÊNCIAS

- 1 United Nations Framework Convention on Climate Change. *Kyoto Protocol Reference Manual on Accounting of Emissions and Assigned Amount*. 2008. <https://unfccc.int/resource/docs/publications/08_unfccc_kp_ref_manual.pdf>. Acesso em: 10 de julho de 2024.
- 2 United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*. 1998. Disponível em: <<https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>>.
- 3 FAWZY, S. et al. Strategies for mitigation of climate change: a review. *Environmental Chemistry Letters*, Springer, v. 18, p. 2069–2094, 2020.
- 4 United Nations Framework Convention on Climate Change. 1/cp. 21, adoption of the paris agreement. In: *Paris Climate Change Conference*. [S.l.: s.n.], 2015. Acesso em: 10 de julho de 2024.
- 5 Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima. *COP29 termina com acordo sobre nova meta de financiamento climático global*. 2024. Acesso em: 25 abr. 2025. Disponível em: <<https://www.gov.br/mma/pt-br/noticias/cop29-termina-com-acordo-sobre-nova-meta-de-financiamento-climatico-global>>.
- 6 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*. Rijeka: IntechOpen, 2012. cap. 8. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/38655>>.
- 7 SACHS, I. A revolução energética do século xxi. *Estudos avançados*, SciELO Brasil, v. 21, p. 21–38, 2007.
- 8 International Energy Agency. Energy statistics data browser. *IEA*, 2023. Acesso em: 10 de julho de 2024. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser>>.
- 9 TIAN, J. et al. Global low-carbon energy transition in the post-covid-19 era. *Applied energy*, Elsevier, v. 307, p. 118205, 2022.
- 10 GRAUS, W.; VOOGT, M.; WORRELL, E. International comparison of energy efficiency of fossil power generation. *Energy policy*, Elsevier, v. 35, n. 7, p. 3936–3951, 2007.
- 11 ZHANG, X.; MYHRVOLD, N. P.; CALDEIRA, K. Key factors for assessing climate benefits of natural gas versus coal electricity generation. *Environmental Research Letters*, IOP Publishing, v. 9, n. 11, p. 114022, 2014.
- 12 PALTSEV, S. et al. The future of us natural gas production, use, and trade. *Energy policy*, Elsevier, v. 39, n. 9, p. 5309–5321, 2011.
- 13 MONIZ, E. J. *The Future of Natural Gas*. 2011. Acesso em: 16 de julho de 2024. Disponível em: <http://mydocs.epri.com/docs/summerseminar11/presentations/03-02_moniz_mit_natural_gas_v1.pdf>.

- 14 Massachusetts Institute of Technology. *The Future of Natural Gas*. 2011. Acesso em: 2024-07-15. Disponível em: <<https://energy.mit.edu/wp-content/uploads/2011/06/MITEI-The-Future-of-Natural-Gas.pdf>>.
- 15 FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A.-E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Elsevier, v. 34, p. 34–54, 2016.
- 16 GOLD, T. The origin of natural gas and petroleum, and the prognosis for future supplies. *Annual Review of Energy*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 10, n. 1, p. 53–77, 1985.
- 17 SHIMEKIT, B.; MUKHTAR, H. Natural gas purification technologies-major advances for co₂ separation and future directions. *Advances in natural gas technology*, InTech China, v. 2012, p. 235–270, 2012.
- 18 LOLLAR, B. S. et al. Abiogenic formation of alkanes in the earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 416, n. 6880, p. 522–524, 2002.
- 19 SAWATDEENARUNAT, C. et al. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, v. 178, p. 178–186, 2015. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414013625>>.
- 20 ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D.-J. Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. *Renewable Energy*, Elsevier, v. 98, p. 108–119, 2016.
- 21 ANGELIDAKI, I. et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology advances*, Elsevier, v. 36, n. 2, p. 452–466, 2018.
- 22 SAHOO, R.; DAS, M. C. C₂s/c₁ hydrocarbon separation: The major step towards natural gas purification by metal-organic frameworks (mofs). *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 442, p. 213998, 2021.
- 23 ELKHAZRAJI, A. et al. Oxidation of hydrogen sulfide and co₂ mixtures: Laser-based multi-speciation and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 486, p. 150421, 2024.
- 24 JAVIDI, M.; HAGHSHENAS, S. M. S.; SHARIAT, M. H. Co₂ corrosion behavior of sensitized 304 and 316 austenitic stainless steels in 3.5 wt.% nacl solution and presence of h₂s. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 163, p. 108230, 2020.
- 25 MATHIEU, O.; DEGUILLAUME, F.; PETERSEN, E. L. Effects of h₂s addition on hydrogen ignition behind reflected shock waves: Experiments and modeling. *Combustion and flame*, Elsevier, v. 161, n. 1, p. 23–36, 2014.
- 26 LEI, X. et al. Electrochemical behaviour of martensitic stainless steel after immersion in a h₂s-saturated solution. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 131, p. 164–173, 2018.
- 27 WANG, H.; LIU, Y.; LI, J. Designer metal-organic frameworks for size-exclusion-based hydrocarbon separations: progress and challenges. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 32, n. 44, p. 2002603, 2020.

- 28 LI, J.-R.; KUPPLER, R. J.; ZHOU, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 38, n. 5, p. 1477–1504, 2009.
- 29 TOBIN, J.; SHAMBAUGH, P. et al. *The Crucial Link between Natural Gas Production and its Transportation to Market In: Stages in the production of pipeline-quality natural gas and NGLs*. 13.07. 11. 2006.
- 30 ATKINS, P.; PAULA, J. de. *Físico-Química*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.
- 31 CUI, W.-G.; HU, T.-L.; BU, X.-H. Metal–organic framework materials for the separation and purification of light hydrocarbons. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 32, n. 3, p. 1806445, 2020.
- 32 GEHRE, M. et al. Sustainable separations of c4-hydrocarbons by using microporous materials. *ChemSusChem*, Wiley Online Library, v. 10, n. 20, p. 3947–3963, 2017.
- 33 YANG, Y. et al. Experimental studies of hydrocarbon separation on zeolites, activated carbons and mofs for applications in natural gas processing. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 21, p. 12629–12638, 2017.
- 34 KNEBEL, A.; CARO, J. Metal–organic frameworks and covalent organic frameworks as disruptive membrane materials for energy-efficient gas separation. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group UK London, v. 17, n. 9, p. 911–923, 2022.
- 35 WANG, Q.; ASTRUC, D. State of the art and prospects in metal–organic framework (mof)-based and mof-derived nanocatalysis. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 120, n. 2, p. 1438–1511, 2019.
- 36 FURUKAWA, H. et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 341, n. 6149, p. 1230444, 2013.
- 37 LI, D. et al. Metal-organic frameworks for catalysis: State of the art, challenges, and opportunities. *EnergyChem*, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 100005, 2019.
- 38 YANG, D.; GATES, B. C. Catalysis by metal organic frameworks: perspective and suggestions for future research. *Acs Catalysis*, ACS Publications, v. 9, n. 3, p. 1779–1798, 2019.
- 39 HE, Y. et al. Methane storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 16, p. 5657–5678, 2014.
- 40 WANG, L. et al. Metal–organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 307, p. 361–381, 2016.
- 41 LIN, R.-B. et al. Exploration of porous metal–organic frameworks for gas separation and purification. *Coordination chemistry reviews*, Elsevier, v. 378, p. 87–103, 2019.
- 42 YU, M.-H. et al. Enhanced gas uptake in a microporous metal–organic framework via a sorbate induced-fit mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 141, n. 44, p. 17703–17712, 2019.
- 43 LUSTIG, W. P. et al. Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 11, p. 3242–3285, 2017.

- 44 HU, Z.; DEIBERT, B. J.; LI, J. Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 16, p. 5815–5840, 2014.
- 45 KAUR, H. et al. Luminescent metal-organic frameworks and their composites: Potential future materials for organic light emitting displays. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 401, p. 213077, 2019.
- 46 YANG, J.; YANG, Y.-W. Metal–organic frameworks for biomedical applications. *Small*, Wiley Online Library, v. 16, n. 10, p. 1906846, 2020.
- 47 Web of Science. *Analyze Results: Metal Organic Framework (All Fields)*. <<https://www.webofscience.com/wos/woscc/analyze-results/81eaabaf-0de2-42e3-b645-50394e9d46cd-016172ea45>>. Acesso em: maio de 2025.
- 48 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*, Elsevier, v. 470, p. 214714, 2022.
- 49 O’KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Deconstructing the crystal structures of metal–organic frameworks and related materials into their underlying nets. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 112, n. 2, p. 675–702, 2012.
- 50 O’HEARN, D. J.; BAJPAI, A.; ZAWOROTKO, M. J. The “chemistree” of porous coordination networks: taxonomic classification of porous solids to guide crystal engineering studies. *Small*, Wiley Online Library, v. 17, n. 22, p. 2006351, 2021.
- 51 LUSI, M. et al. A rare cationic building block that generates a new type of polyhedral network with “cross-linked” pto topology. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 52, n. 22, p. 4160–4162, 2016.
- 52 LIU, X. et al. Recent advances of multidentate ligand-based anion-pillared mofs for enhanced separation and purification processes. *Chem & Bio Engineering*, ACS Publications, v. 1, n. 6, p. 469–487, 2024.
- 53 HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 111, n. 15, p. 5962–5964, 1989.
- 54 NUGENT, P. et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for co2 separation. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 495, n. 7439, p. 80–84, 2013.
- 55 SHEKHAH, O. et al. Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 1, p. 4228, 2014.
- 56 BHATT, P. M. et al. A fine-tuned fluorinated mof addresses the needs for trace co2 removal and air capture using physisorption. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 138, n. 29, p. 9301–9307, 2016.

- 57 BELMABKHOUT, Y. et al. Hydrocarbon recovery using ultra-microporous fluorinated mof platform with and without uncoordinated metal sites: I-structure properties relationships for c₂h₂/c₂h₄ and co₂/c₂h₂ separation. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 359, p. 32–36, 2019.
- 58 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*, Wiley Online Library, v. 130, n. 40, p. 13329–13333, 2018.
- 59 GRIGOLETTO, S. et al. Dynamical and electronic properties of anion-pillared metal–organic frameworks for natural gas separation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 25, n. 40, p. 27532–27541, 2023.
- 60 MOHAMED, M. H. et al. Highly selective co₂ uptake in uninodal 6-connected "mmo" nets based upon mo₄(2-) (m = cr, mo) pillars. *Journal of the American Chemical Society*, 2012.
- 61 SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, APS, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.
- 62 SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, v. 51, p. 846–851, 1937.
- 63 MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical review*, APS, v. 46, n. 7, p. 618, 1934.
- 64 III, G. D. P.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 76, n. 4, p. 1910–1918, 1982.
- 65 JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. [S.l.]: John wiley & sons, 2017.
- 66 LEVINE, I. N.; BUSCH, D. H.; SHULL, H. *Quantum chemistry*. [S.l.]: Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009. v. 6.
- 67 LÖWDIN, P.-O. Studies in perturbation theory. iv. solution of eigenvalue problem by projection operator formalism. *Journal of Mathematical Physics*, American Institute of Physics, v. 3, n. 5, p. 969–982, 1962.
- 68 DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle; ii. teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 308, n. 11, p. 369–402, 1900.
- 69 ASHCROFT, N. nd mermin. *Solid state physics*, p. 29, 1976.
- 70 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do estado sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- 71 DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 24, p. 501–508, 2001.
- 72 FERMI, E. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, v. 6, n. 602-607, p. 5, 1927.
- 73 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548.

- 74 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 75 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- 76 RAPPOPORT, D. . i. e. j. et al. Which functional should i choose. *Comput. Inorg. Bioinorg. Chem*, v. 594, p. 1–25, 2008.
- 77 ERNZERHOF, M.; SCUSERIA, G. E. Assessment of the perdew–burke–ernzerhof exchange–correlation functional. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 110, n. 11, p. 5029–5036, 1999.
- 78 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, APS, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 1992. PW91.
- 79 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988. Becke 88 - B in BLYP.
- 80 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988. LYP - in BLYP.
- 81 TAO, J. et al. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, APS, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003. TPSS.
- 82 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 19, p. 194101, 2006. M06-L.
- 83 BECKE, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993. B3 - used in B3LYP.
- 84 ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999. PBE0.
- 85 GOERIGK, L.; GRIMME, S. Efficient and accurate double-hybrid-meta-gga density functionals evaluation with the extended gmtkn30 database for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 7, n. 2, p. 291–309, 2011.
- 86 GRIMME, S. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.*, v. 25, p. 1463–1473, 2004.
- 87 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*, AIP Publishing, v. 132, n. 15, 2010.
- 88 GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, v. 27, p. 1787–1799, 2006.

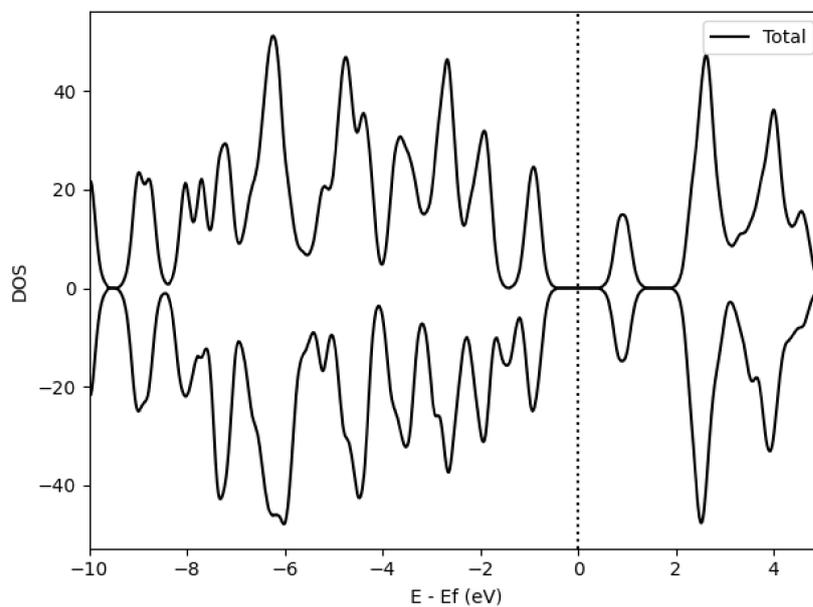
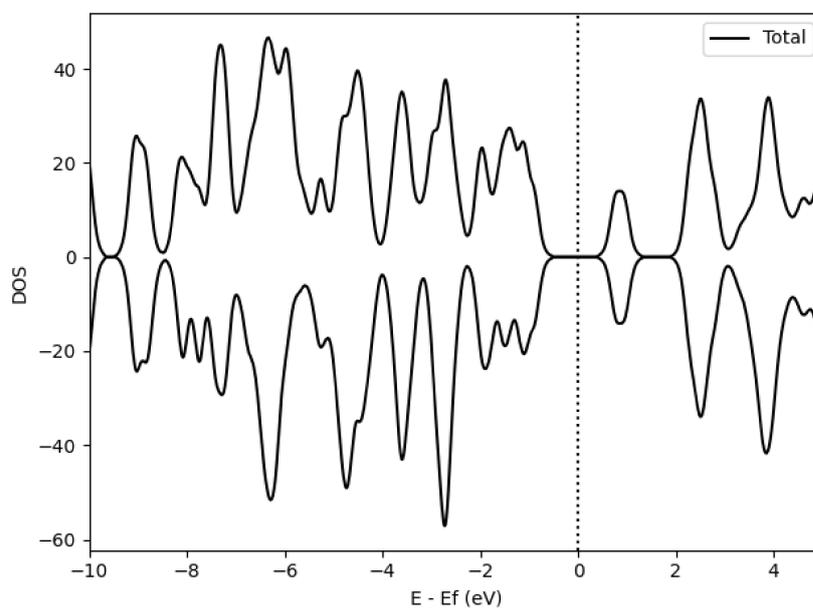
- 89 TIMROV, I.; MARZARI, N.; COCOCCIONI, M. Hubbard parameters from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, APS, v. 98, n. 8, p. 085127, 2018.
- 90 TIMROV, I.; MARZARI, N.; COCOCCIONI, M. Self-consistent hubbard parameters from density-functional perturbation theory in the ultrasoft and projector-augmented wave formulations. *Physical Review B*, APS, v. 103, n. 4, p. 045141, 2021.
- 91 TIMROV, I.; MARZARI, N.; COCOCCIONI, M. Hp-a code for the calculation of hubbard parameters using density-functional perturbation theory. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 279, p. 108455, 2022.
- 92 BLOCH, F. Bemerkung zur elektronentheorie des ferromagnetismus und der elektrischen leitfähigkeit. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 57, n. 7, p. 545–555, 1929.
- 93 KAXIRAS, E. *Atomic and electronic structure of solids*. [S.l.: s.n.], 2003.
- 94 HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical review letters*, APS, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- 95 VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, APS, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990.
- 96 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- 97 PRIBRAM-JONES, A.; GROSS, D. A.; BURKE, K. Dft: A theory full of holes? *Annual review of physical chemistry*, Annual Reviews, v. 66, n. 1, p. 283–304, 2015.
- 98 COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Insights into current limitations of density functional theory. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5890, p. 792–794, 2008.
- 99 DUDAREV, S. L. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An lsd+ u study. *Physical Review B*, APS, v. 57, n. 3, p. 1505, 1998.
- 100 CONTRERAS-GARCÍA, J. et al. Nciplot: a program for plotting noncovalent interaction regions. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 7, n. 3, p. 625–632, 2011.
- 101 ROZA, A. Otero-de-la et al. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 180, n. 1, p. 157–166, 2009.
- 102 JOHNSON, E. R. et al. Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 132, n. 18, p. 6498–6506, 2010.
- 103 JR, A. D. M. Empirical force fields for biological macromolecules: overview and issues. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 25, n. 13, p. 1584–1604, 2004.
- 104 DUBBELDAM, D. et al. *RASPA 2.0: molecular software package for adsorption and diffusion in (flexible) nanoporous materials*. [S.l.]: Ver, 2021.
- 105 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford university press, 2017.

- 106 YANG, L. et al. New-generation amber united-atom force field. *The journal of physical chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 26, p. 13166–13176, 2006.
- 107 ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and surface forces*. [S.l.]: Academic press, 2011.
- 108 STONE, A. *The theory of intermolecular forces* oxford, uk: Oxford univ. Press., 2013.
- 109 TOUKMAJI, A. Y.; JR, J. A. B. Ewald summation techniques in perspective: a survey. *Computer physics communications*, Elsevier, v. 95, n. 2-3, p. 73–92, 1996.
- 110 RAPPE, A. K.; III, W. A. G. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 95, n. 8, p. 3358–3363, 1991.
- 111 VERLET, L. Computer" experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.
- 112 KUBO, R. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on progress in physics*, IOP Publishing, v. 29, n. 1, p. 255, 1966.
- 113 TEPPER, H.; BRIELS, W. J. Comments on the use of the einstein equation for transport diffusion: Application to argon in alpo 4-5. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 116, n. 21, p. 9464–9474, 2002.
- 114 METROPOLIS, N. et al. Perspective on “equation of state calculations by fast computing machines”. *J. Chem. Phys*, v. 21, p. 1087–1092, 1953.
- 115 VALLEAU, J.; WHITTINGTON, S. A guide to monte carlo for statistical mechanics: 1. highways. In: *Statistical Mechanics: Part A: Equilibrium Techniques*. [S.l.]: Springer, 1977. p. 137–168.
- 116 TALU, O.; MYERS, A. L. Molecular simulation of adsorption: Gibbs dividing surface and comparison with experiment. *AIChE journal*, Wiley Online Library, v. 47, n. 5, p. 1160–1168, 2001.
- 117 DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; VLUGT, T. J. iraspa: Gpu-accelerated visualization software for materials scientists. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 44, n. 8, p. 653–676, 2018.
- 118 GIRALDO, L.; RODRIGUEZ-ESTUPIÑÁN, P.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Isosteric heat: comparative study between clausius–clapeyron, csk and adsorption calorimetry methods. *Processes*, MDPI, v. 7, n. 4, p. 203, 2019.
- 119 SNURR, R. Q.; BELL, A. T.; THEODOROU, D. N. Prediction of adsorption of aromatic hydrocarbons in silicalite from grand canonical monte carlo simulations with biased insertions. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 97, n. 51, p. 13742–13752, 1993.
- 120 MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE journal*, Wiley Online Library, v. 11, n. 1, p. 121–127, 1965.
- 121 GARRITY, K. F. et al. Pseudopotentials for high-throughput dft calculations. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 81, p. 446–452, 2014.
- 122 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.

- 123 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands iii. an improved solution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 281, n. 1386, p. 401–419, 1964.
- 124 BARONI, S. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of modern Physics*, APS, v. 73, n. 2, p. 515, 2001.
- 125 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational materials science*, Elsevier, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010.
- 126 GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso toward the exascale. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 152, n. 15, 2020.
- 127 ROZA, A. Otero-de-la; JOHNSON, E. R.; LUAÑA, V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 185, n. 3, p. 1007–1018, 2014.
- 128 KANNEMANN, F. O.; BECKE, A. D. van der waals interactions in density-functional theory: intermolecular complexes. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 6, n. 4, p. 1081–1088, 2010.
- 129 DUBBELDAM, D. et al. Raspa: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 42, n. 2, p. 81–101, 2016.
- 130 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*, ACS Publications, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, 1992.
- 131 MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. Dreiding: a generic force field for molecular simulations. *Journal of Physical chemistry*, ACS Publications, v. 94, n. 26, p. 8897–8909, 1990.
- 132 MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 1998.
- 133 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*, Elsevier, v. 171, n. 3, p. 775–781, 2011.
- 134 NEESE, F. Software update: The orca program system—version 5.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 12, n. 5, p. e1606, 2022.
- 135 NEESE, F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the coulomb matrix. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 24, n. 14, p. 1740–1747, 2003.
- 136 NEESE, F. The shark integral generation and digestion system. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 44, n. 3, p. 381–396, 2023.

- 137 WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 2005.
- 138 RAPPOPORT, D.; FURCHE, F. Property-optimized gaussian basis sets for molecular response calculations. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 133, n. 13, 2010.
- 139 RAPPOPORT, D. Property-optimized gaussian basis sets for lanthanides. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 155, n. 12, 2021.
- 140 BRENNEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. the need for high sampling density in formamide conformational analysis. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 11, n. 3, p. 361–373, 1990.
- 141 LU, T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, multiwfn. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 161, n. 8, 2024.
- 142 ZHANG, J.; LU, T. Efficient evaluation of electrostatic potential with computerized optimized code. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 36, p. 20323–20328, 2021.
- 143 MACRAE, C. F. et al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 39, n. 3, p. 453–457, 2006.
- 144 FARRUGIA, L. J. Wingx and ortep for windows: an update. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 45, n. 4, p. 849–854, 2012.
- 145 BYRD, R. H. et al. A limited memory algorithm for bound constrained optimization. *SIAM Journal on scientific computing*, SIAM, v. 16, n. 5, p. 1190–1208, 1995.
- 146 JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the american chemical society*, ACS Publications, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996.
- 147 LOPES, J. F. et al. Monte carlo simulation of cisplatin molecule in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 24, p. 12047–12054, 2006.
- 148 SPOEL, D. V. D. et al. Gromacs: fast, flexible, and free. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 26, n. 16, p. 1701–1718, 2005.
- 149 SEBESTA, F. et al. Estimation of transition-metal empirical parameters for molecular mechanical force fields. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 12, n. 8, p. 3681–3688, 2016.

Apêndices

APÊNDICE A – Gráficos de Densidade de EstadosFigura 35 – Densidade de estados total (DOS) para a estrutura *CrOFOUR-1-Ni*.Figura 36 – Densidade de estados total (DOS) para a estrutura *MoOFOUR-1-Ni*.

APÊNDICE B – Processo de Redução de Célula

Nesta seção, será apresentado o procedimento para a redução do grupo espacial $R32$ para $P1$. O mesmo caminho pode ser utilizado para outras transformações de célula. Como abordado na Seção 5.1, os programas utilizados neste processo são o Mercury, WinGX e ORTEP.

Antes de iniciar, recomenda-se ao leitor criar uma pasta específica para a realização deste procedimento, a fim de organizar melhor os arquivos e tornar o processo mais prático.

O primeiro passo é possuir o arquivo *CIF* e abri-lo no Mercury. Após a abertura, marque a caixa “Packing” e, em seguida, selecione a opção *File* ⇒ *Save As...* (ver Figura 37).

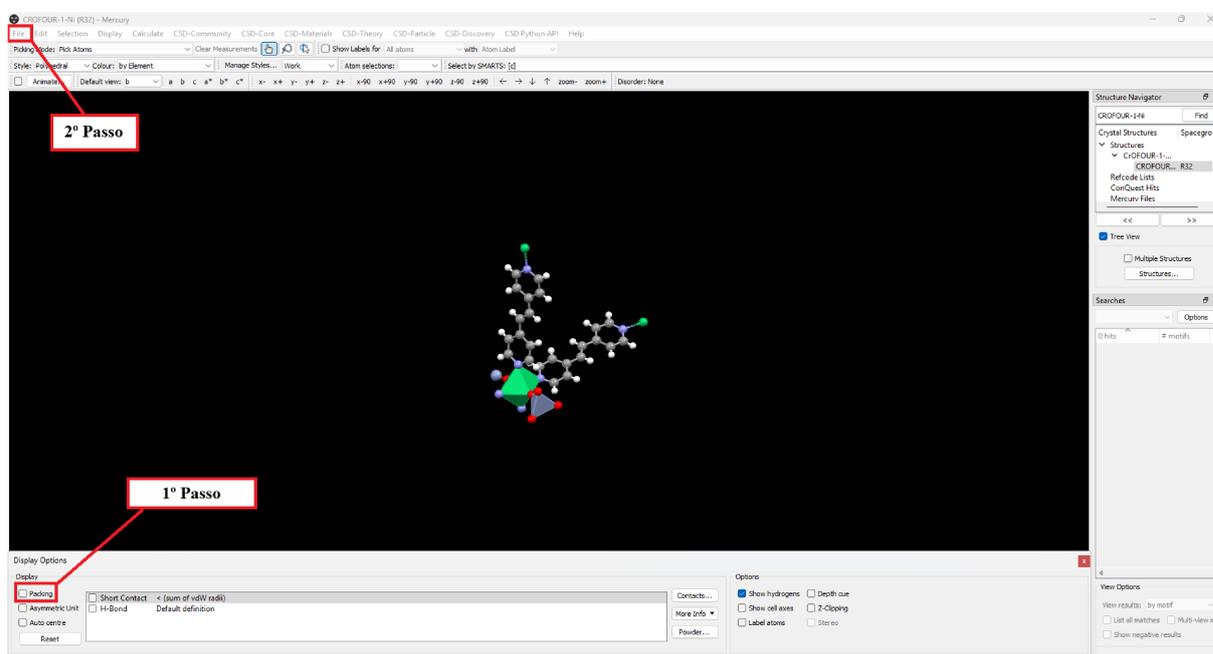


Figura 37 – Layout inicial.

Navegue até o diretório desejado e selecione o formato SHELX File (formato *.res* / *.ins*), nomeando o arquivo conforme preferir (ver Figura 38).

Após a conversão, abra o programa ORTEP, clique em *File* ⇒ *Open File...* e selecione o arquivo *.res* ou *.ins* gerado (ver Figura 39).

Observação: O formato do arquivo pode aparecer como “Mercury File”, dependendo da instalação dos programas.

Com o arquivo aberto, acesse *Contents* ⇒ *Unit Cell Contents* ⇒ *User Define* (ver Figura 40).

Na janela que se abrir, clique apenas em *OK* (ver Figura 41).

Com a célula criada, o próximo passo é ir em *File* ⇒ *Write SHELX File*. Isso gerará um arquivo chamado *shelx_1.ins* no diretório. Esse será o arquivo utilizado no WinGX (ver

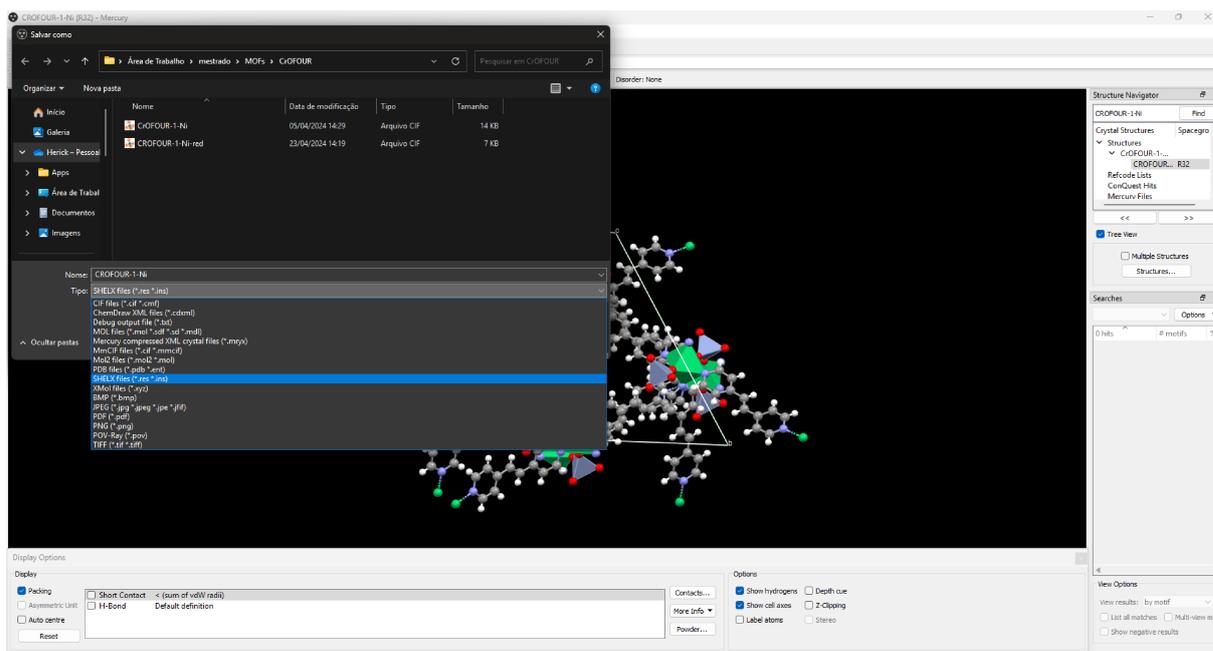


Figura 38 – Seleção do formato do arquivo.

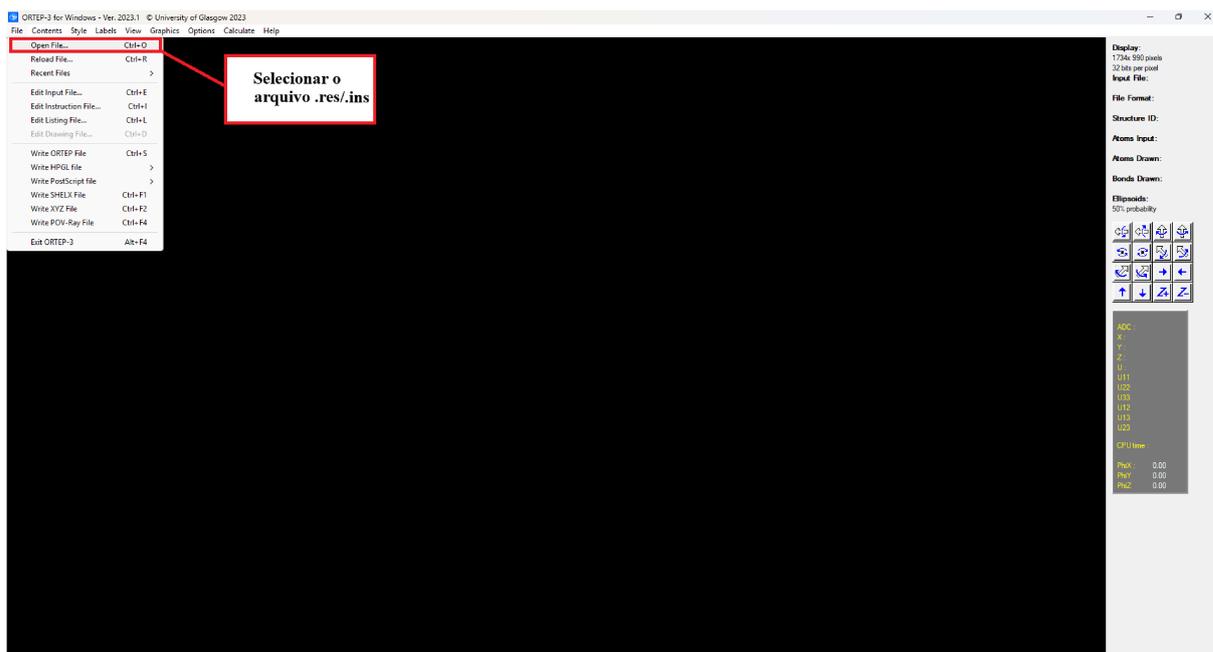


Figura 39 – Preparação no ORTEP.

Figura 42).

Com o `shelx_1.ins` em mãos, abra o WinGX. No menu, selecione *File* ⇒ *Start/Select New Projects...* (ver Figura 43).

Na janela aberta, clique em *Browse...*, localize o diretório, selecione o arquivo `shelx_1.ins`, clique em *Abrir*, e depois em *OK* (ver Figura 44).

Antes de realizar a transformação da célula, é necessário editar o arquivo `.ins`. Para isso, vá em *Refine* ⇒ *Open .INS File* (ver Figura 45).

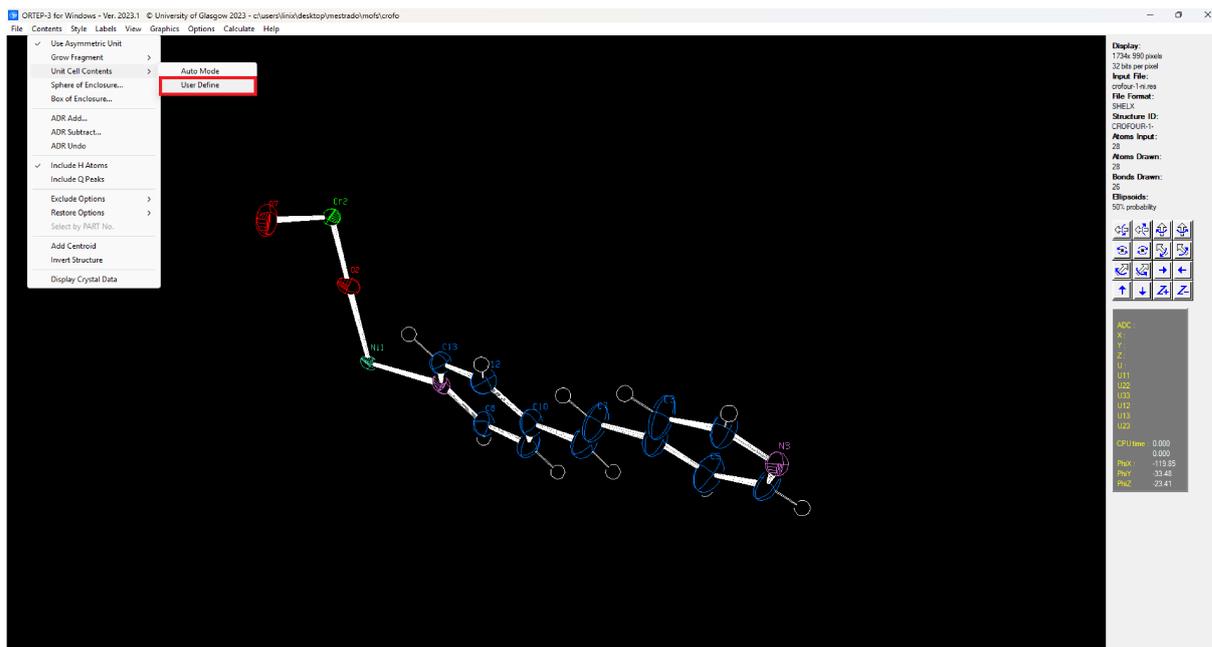


Figura 40 – Preparação do arquivo no ORTEP.

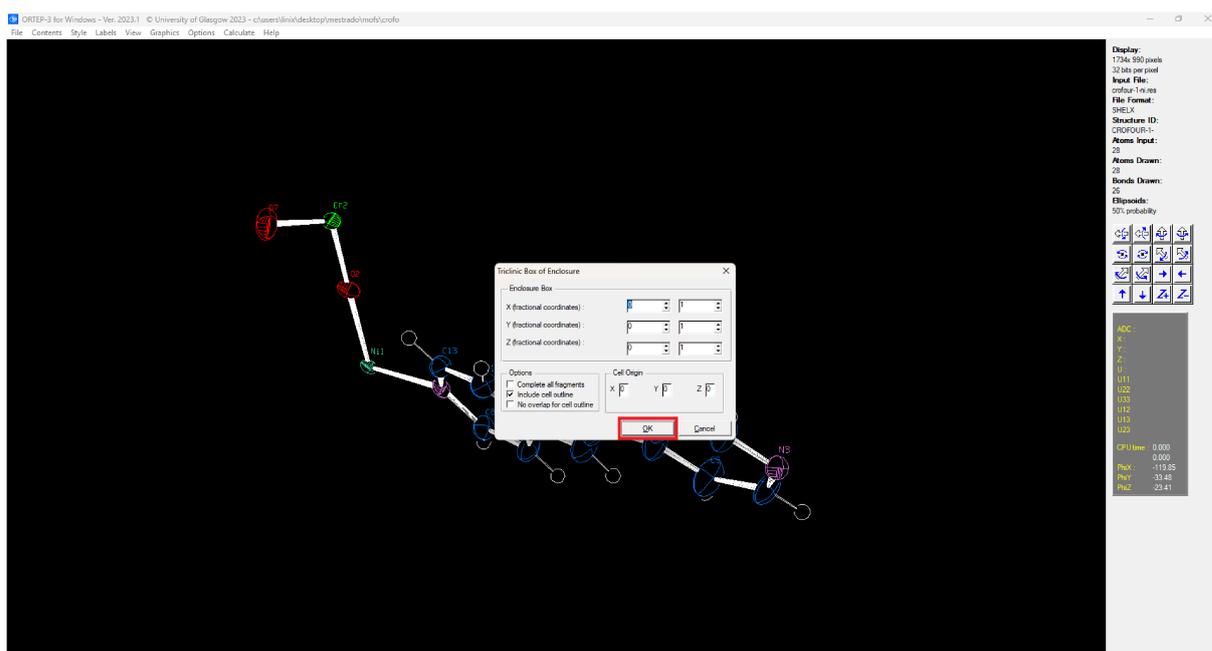
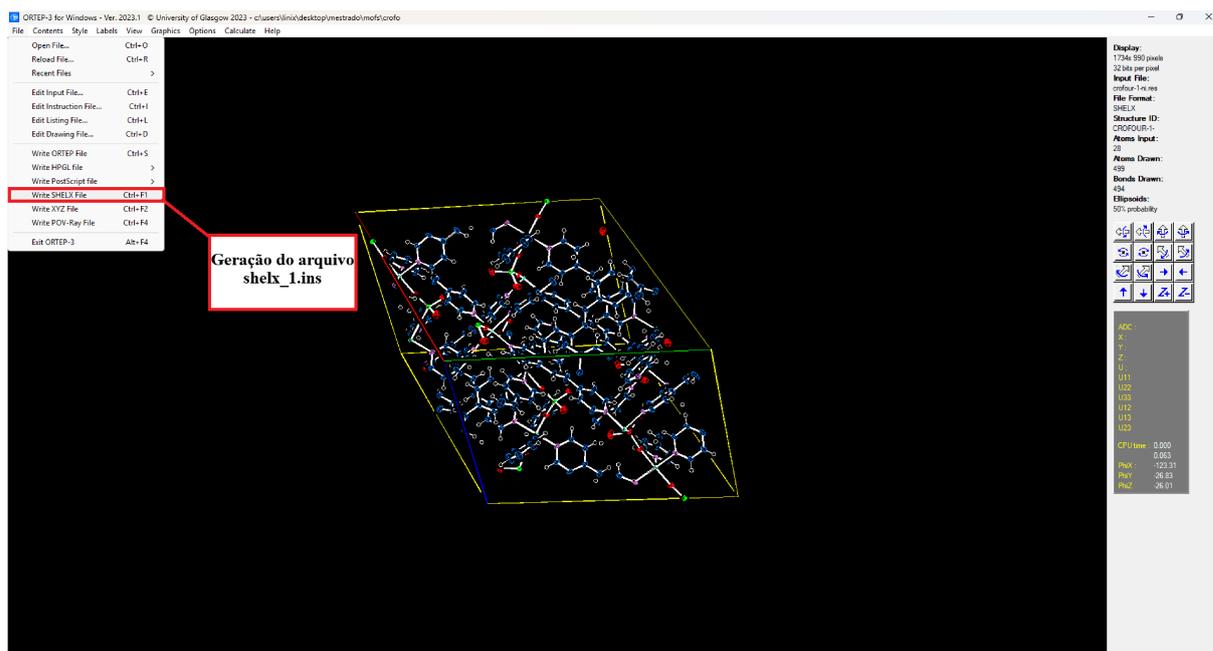
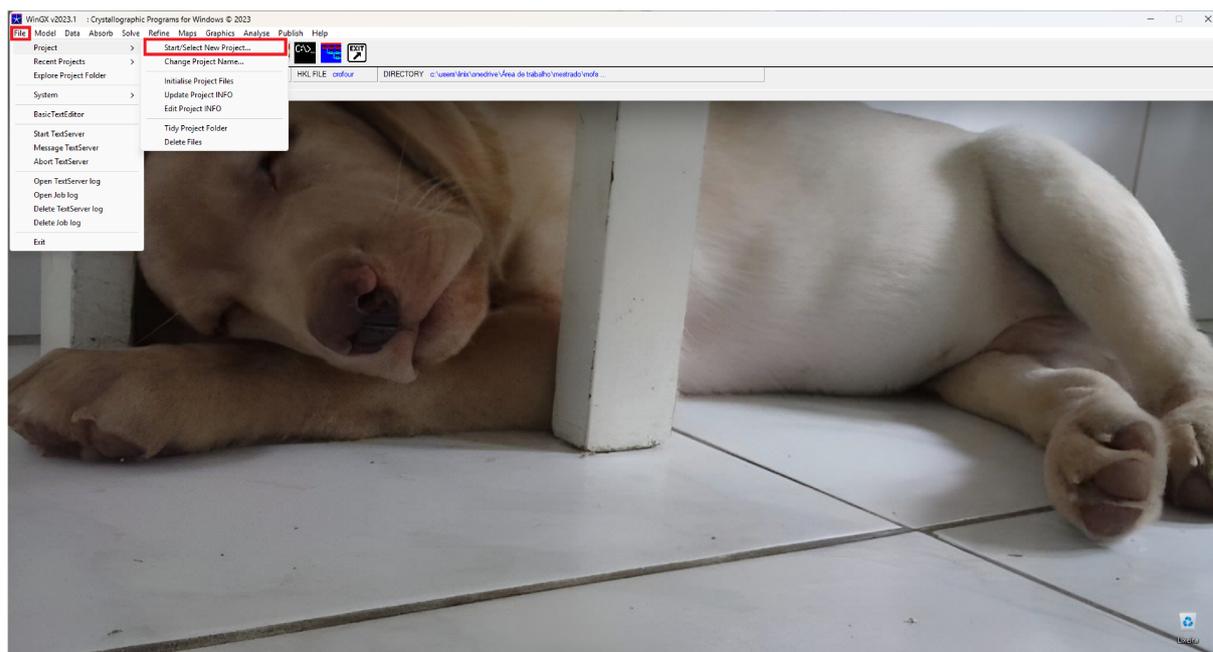


Figura 41 – Criação da célula unitária pelo ORTEP.

No editor de texto que se abrir, apague a linha com a palavra *END*, pois ela pode comprometer a leitura do arquivo durante a transformação (ver Figura 46).

Feito isso, vá em *Model* \Rightarrow *TRANSFORM* (ver Figura 47).

Será exibida uma interface com opções de matrizes de transformação padrão. A operação selecionada está destacada em azul. Para este trabalho, usamos a matriz de transformação $R \Rightarrow P$, cujos elementos também podem ser vistos na aba *Transformation Matrix*, destacada em azul. Após selecionar, clique em *OK* para realizar a operação (ver Figuras 48 e 49).

Figura 42 – Criação do *shelx_1.ins*.Figura 43 – Seleção do *shelx_1.ins*.

Após a transformação, será gerado o arquivo *new.ins*. Esse arquivo deve ser editado antes de ser reaberto no ORTEP. Abra-o em um editor de texto, exclua o bloco **SYMM** e altere a linha **LATT -3** para **LATT -1**, caso a redução seja para a célula primitiva (ver Figura 50).

Concluída a edição, retorne ao ORTEP e repita os procedimentos das Figuras 39, 40 e 41, agora utilizando o arquivo *new.ins*. Após gerar a estrutura reduzida, selecione novamente *File* ⇒ *Write SHELX File*. Isso criará o arquivo *shelx_2.ins*, que será utilizado no Mercury (ver Figura 51).

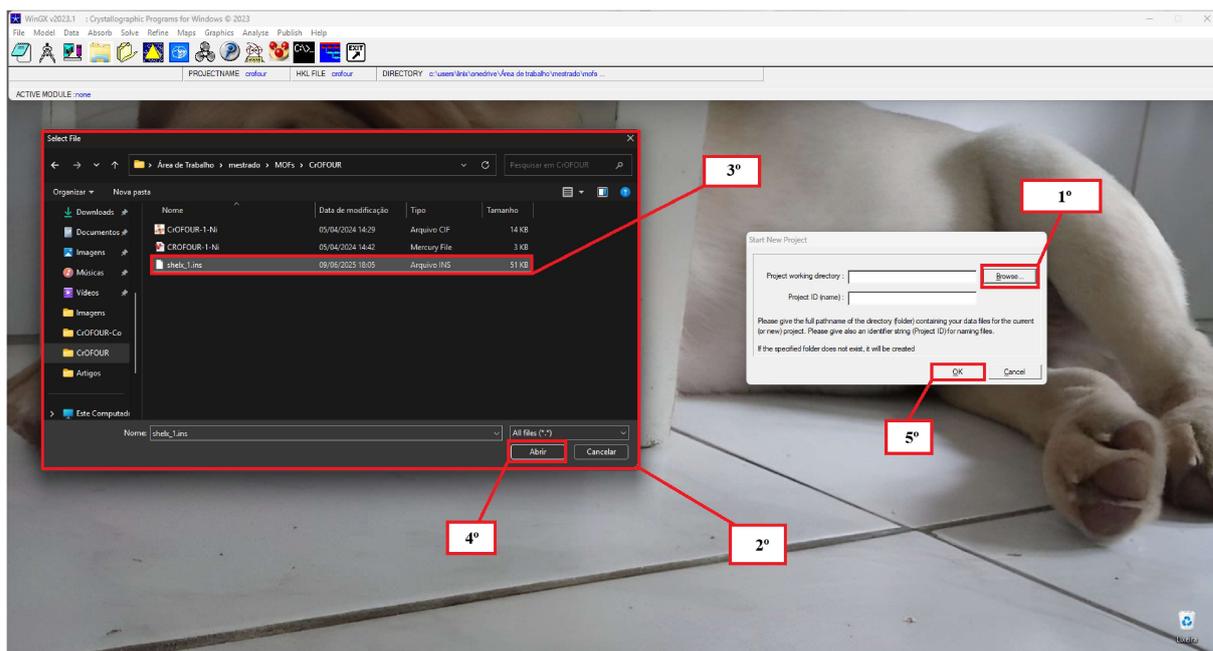


Figura 44 – Criação do ambiente no ORTEP.

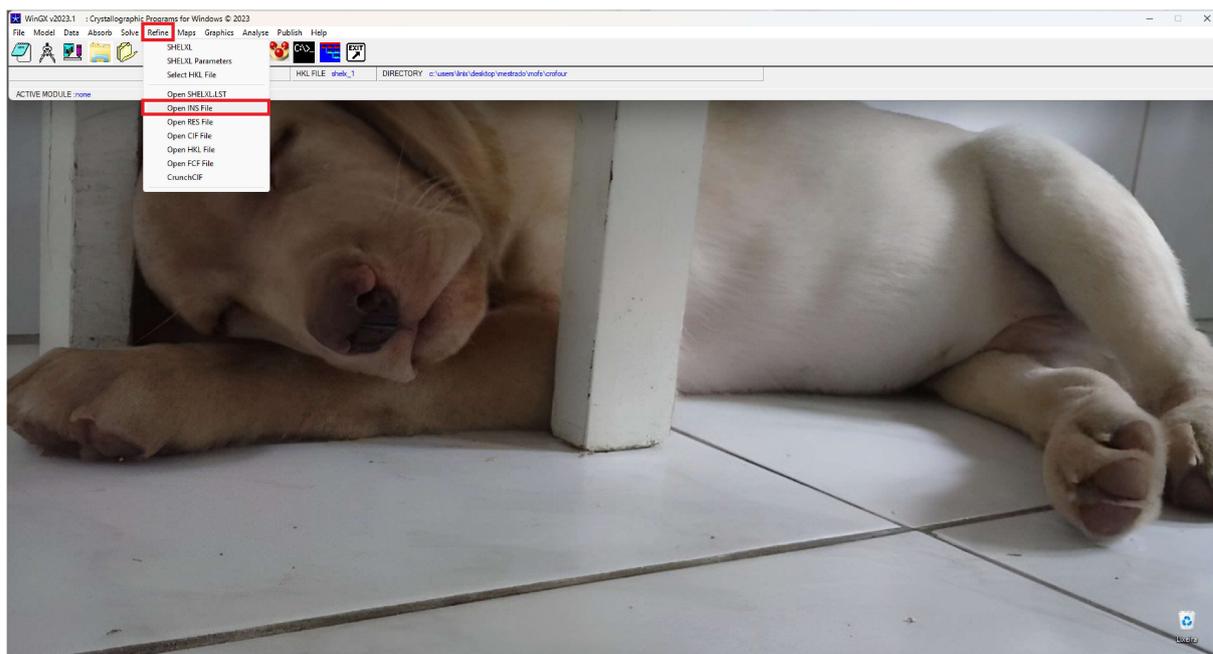


Figura 45 – Caminho para editar o .INS

Por fim, abra o arquivo shelx_2.ins no Mercury, selecione a opção “Packing” e salve no formato que desejar (ver Figura 52).

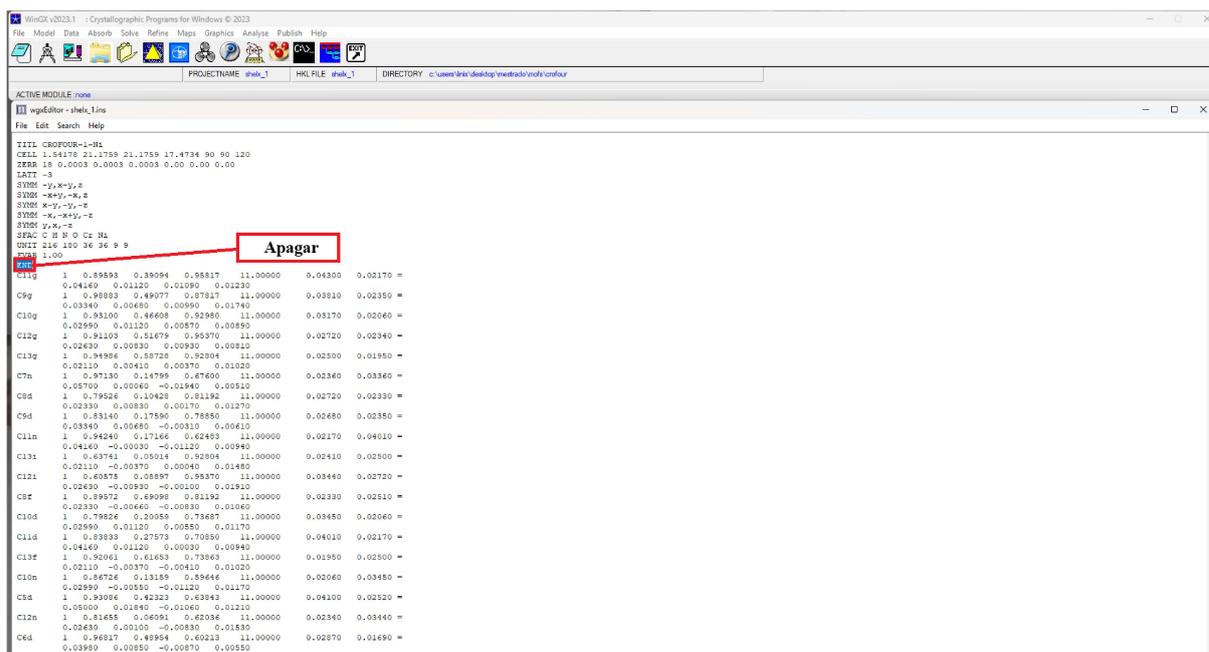


Figura 46 – Editor de texto do WinGX

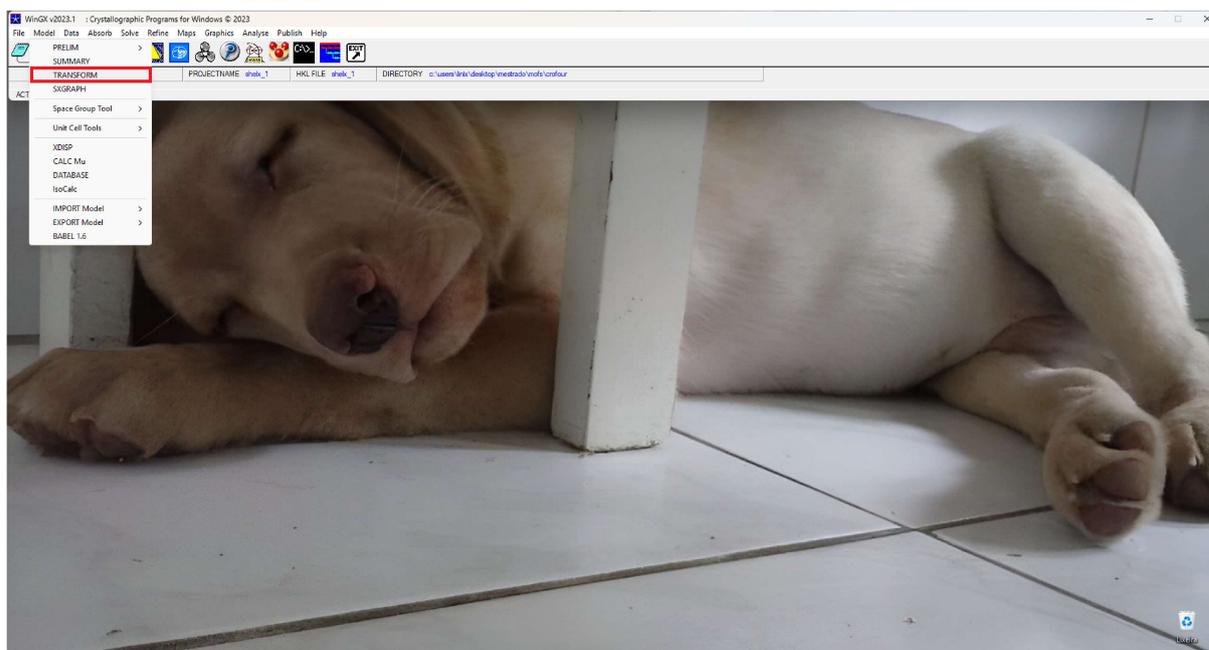


Figura 47 – Seleção para a transformação da célula

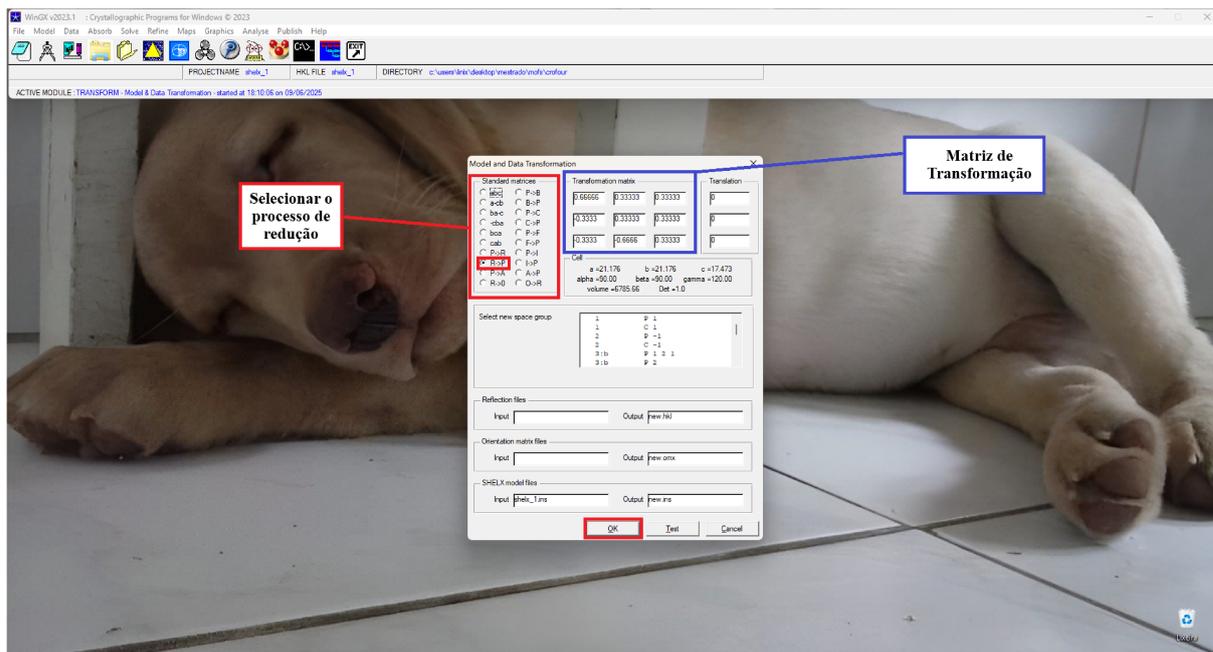


Figura 48 – Layout para a seleção da matriz de transformação.

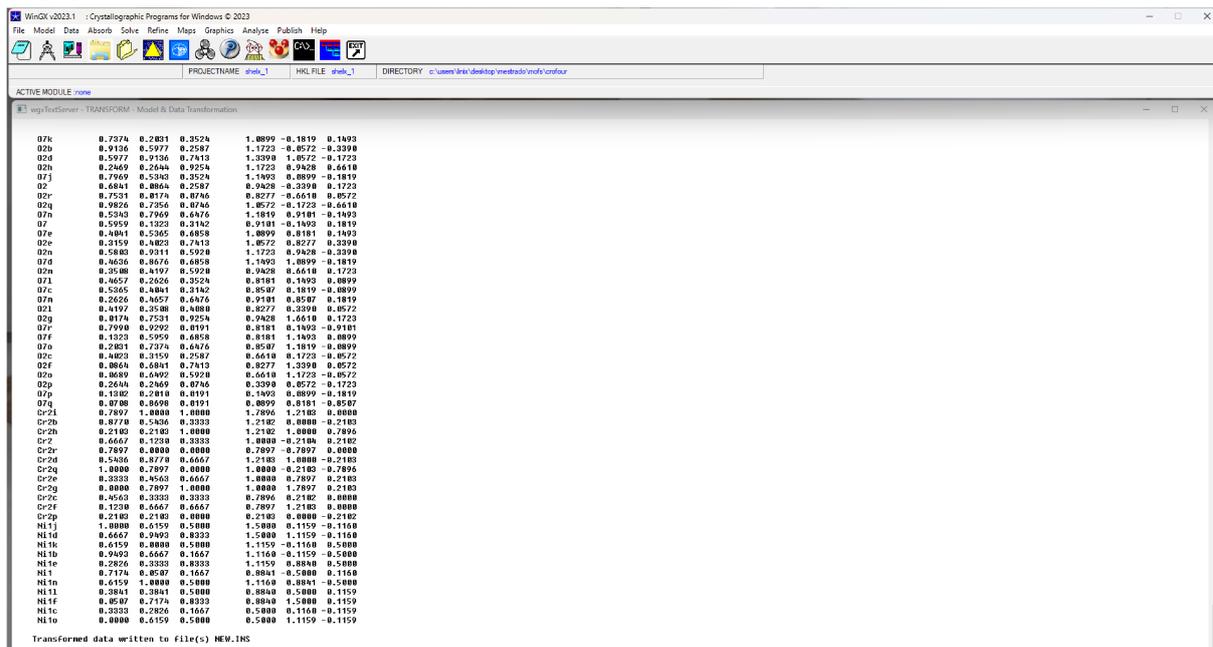


Figura 49 – Transformação concluída.

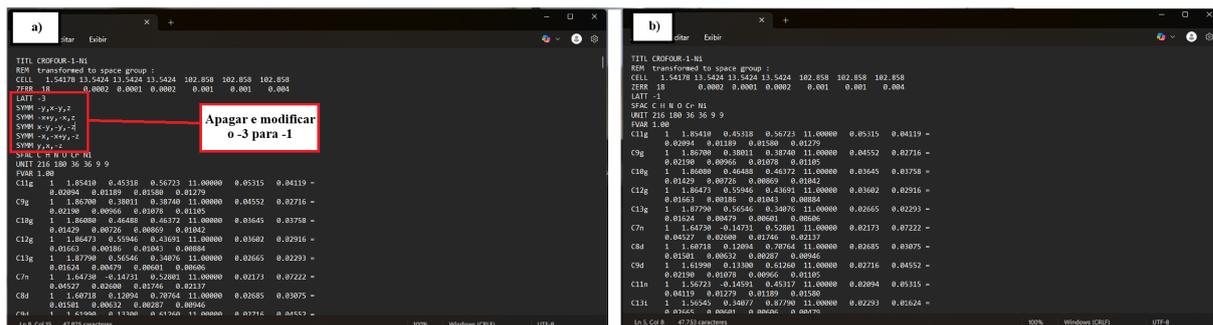


Figura 50 – Edição do arquivo new.ins.

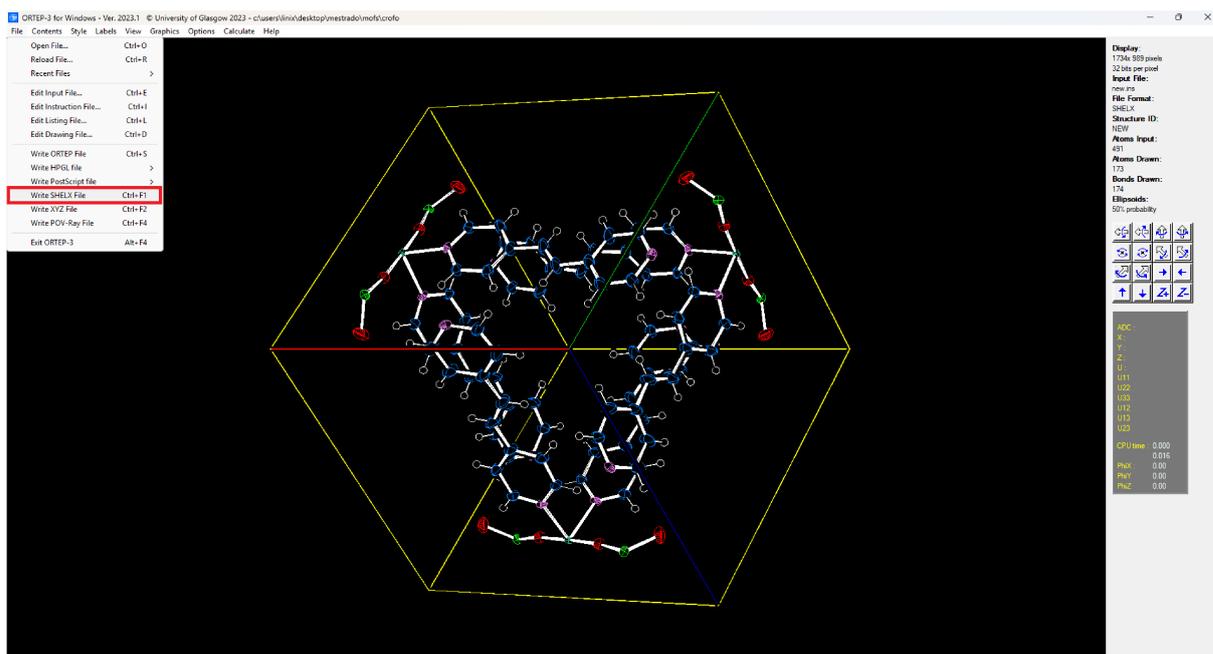


Figura 51 – Geração da célula primitiva.

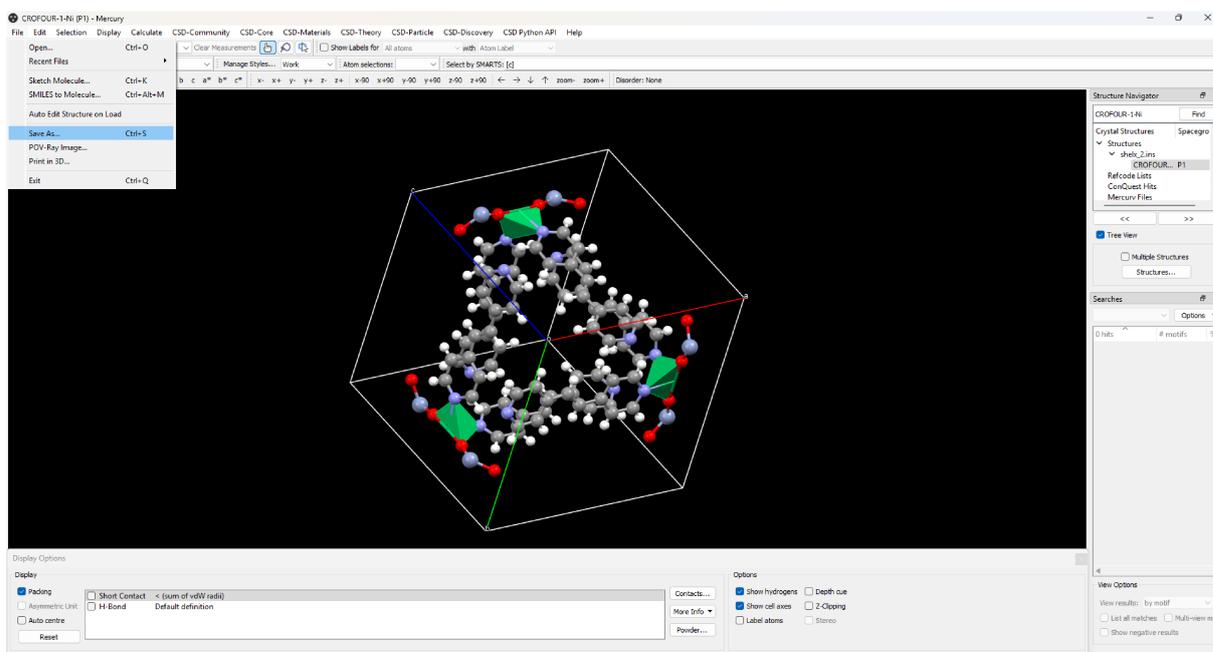


Figura 52 – Célula unitária aberta no programa Mercury.

APÊNDICE C – Difratomogramas Simulados

Difratomogramas simulados gerados utilizando o programa Mercury, a partir das estruturas disponibilizadas.

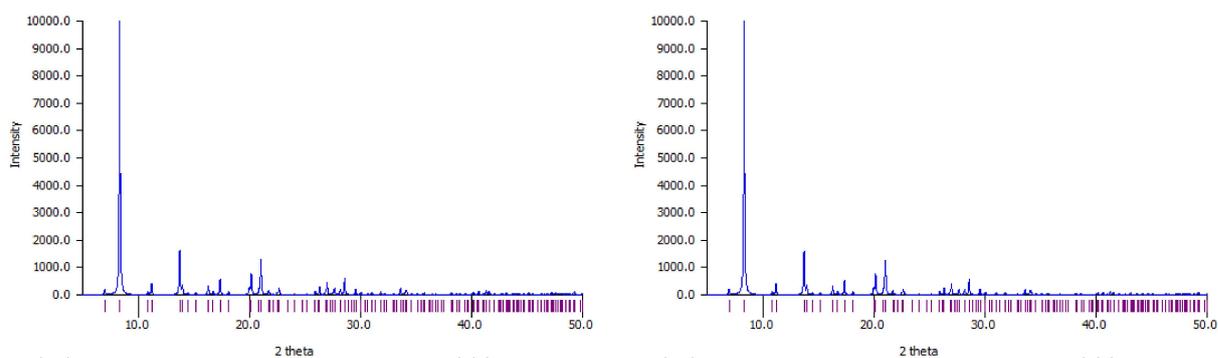


Figura 53 – Difratomogramas *CrOFOUR-1-Ni*: à esquerda, estrutura no grupo espacial *R32*; à direita, estrutura no grupo *P1*.

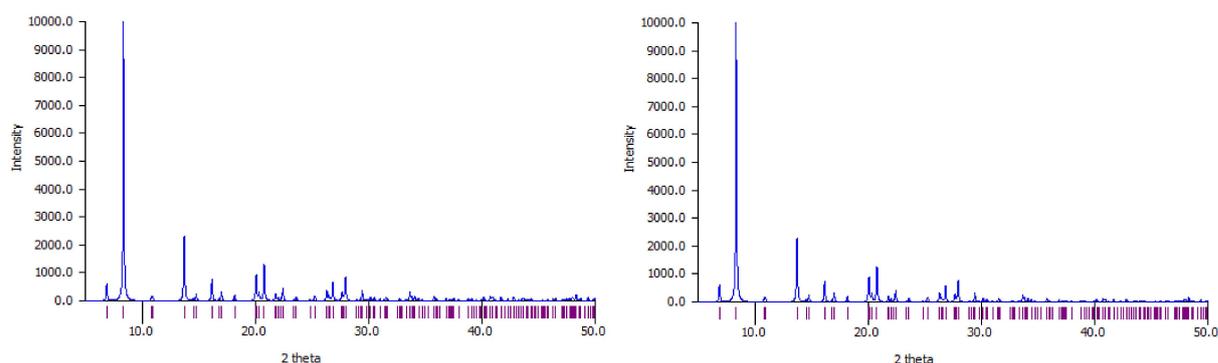


Figura 54 – Difratomogramas *MoOFOUR-1-Ni*: à esquerda, estrutura no grupo espacial *R32*; à direita, estrutura no grupo *P1*.

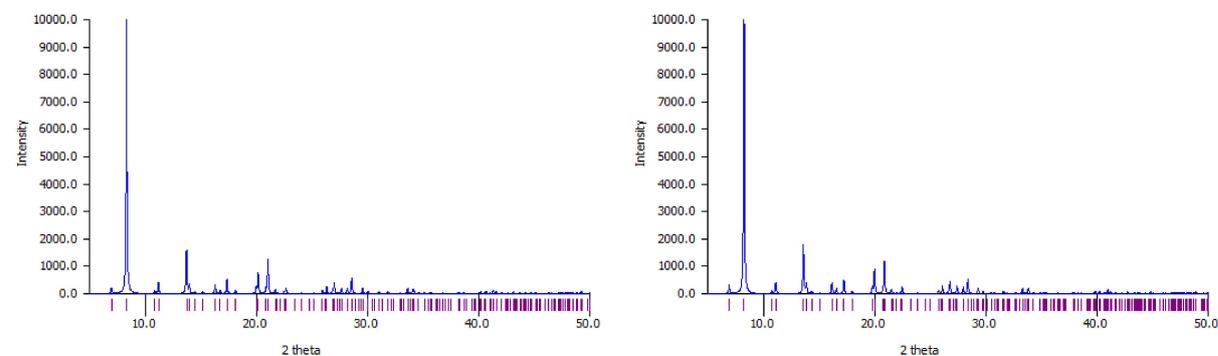


Figura 55 – Difratomogramas *CrOFOUR-1-Ni*, grupo *P1*: à esquerda, estrutura não otimizada; à direita, estrutura otimizada.

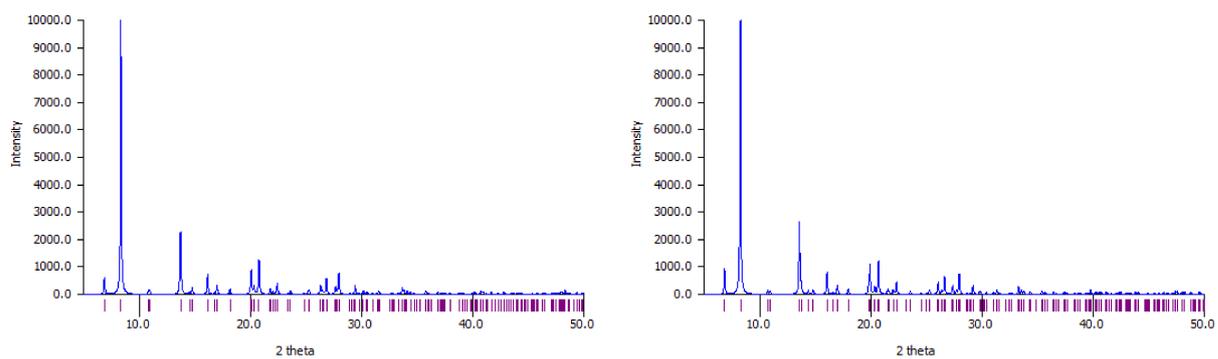


Figura 56 – Difratomogramas *MoO₄-1-Ni*, grupo *P1*: à esquerda, estrutura não otimizada; à direita, estrutura otimizada.

APÊNDICE D – Testes da energia de corte e malha de pontos K

Tabela 18 – Energia total (Ry) para diferentes valores de ECUTWFC.

ECUTWFC (Ry)	Energia total (Ry)	
	CrOFOUR-1-Ni	MoOFOUR-1-Ni
10	-2772,66497337	-2955,03433178
20	-3061,67088621	-3203,90378102
30	-3079,49949255	-3220,51105575
40	-3080,25003668	-3221,23993343
50	-3080,29258815	-3221,28948475

Tabela 19 – Módulo da variação de energia ($|\Delta E|$) entre diferentes ECUTWFC consecutivos.

Δ ECUTWFC (Ry)	$ \Delta E $ (Ry)	
	CrOFOUR-1-Ni	MoOFOUR-1-Ni
20 - 10	1,783987116	1,374969333
30 - 20	0,110053126	0,091752899
40 - 30	0,004632988	0,004026949
50 - 40	0,000262663	0,000273764

Tabela 20 – Energia total (Ry) para diferentes malhas de PONTOS K.

PONTOS K	Energia total (Ry)	
	CrOFOUR-1-Ni	MoOFOUR-1-Ni
Γ	-3080,25003668	-3220,51105575
1×1×1	-3080,25003933	-3220,51105975
2×2×2	-3080,23479574	-3220,49235383
3×3×3	-3080,23497671	—

Tabela 21 – Módulo da variação de energia ($|\Delta E|$) entre diferentes malhas de PONTOS K consecutivos.

Δ PONTOS K	$ \Delta E $ (Ry)	
	CrOFOUR-1-Ni	MoOFOUR-1-Ni
2×2×2 - Γ	0,0000940799	0,0001033255
2×2×2 - 1×1×1	0,0000940962	0,0001033476
3×3×3 - 2×2×2	0,0000011171	—

APÊNDICE E – Ajuste das Isotermas - CrOFOUR-1-Ni

Os dados referentes à adsorção das espécies foram obtidos a partir de simulações de Monte Carlo no ensemble *grande canônico* (μVT), realizadas a 298 K com 1×10^6 ciclos. As pressões variaram de 0,613 kPa até 1027,38 kPa. Na equação, P é a pressão; K representa a constante de equilíbrio, relacionada à afinidade do adsorbato com a superfície; q_{max} é a capacidade máxima de adsorção; e n é um parâmetro empírico que reflete a heterogeneidade da superfície, ajustado entre 0 e 1.

$$q(P) = \frac{q_{max} K P^n}{1 + K P^n} \quad (E.1)$$

Tabela 22 – Parâmetros ajustados para a isoterma de Freundlich-Langmuir a 298 K

Gás	q_{max}	K	n
CO_2	89,51	0,3896	0,7568
N_2	168,21	0,2093	0,5604
CH_4	32,61	0,5811	0,7315
C_3H_8	42,68	0,9667	0,2000
C_2H_6	39,63	1,1094	0,2873

Para as outras faixas de temperatura, foi considerado apenas as pressões variando de 0,613 kPa até 102,738 kPa.

Tabela 23 – Parâmetros ajustados para a isoterma de Freundlich-Langmuir a 273 K

Gás	q_{max}	K	n
CO_2	84,23	0,0261	0,8109
N_2	93,57	0,0449	0,6358
CH_4	22,77	0,0410	0,8721
C_3H_8	78,23	0,1825	0,2000
C_2H_6	55,70	0,3209	0,2000

Tabela 24 – Parâmetros ajustados para a isoterma de Freundlich-Langmuir a 283 K

Gás	q_{max}	K	n
CO_2	73,96	0,0407	0,6874
N_2	74,40	0,0200	0,8265
CH_4	21,30	0,0303	0,9100
C_3H_8	87,21	0,1438	0,2000
C_2H_6	47,62	0,3715	0,2000

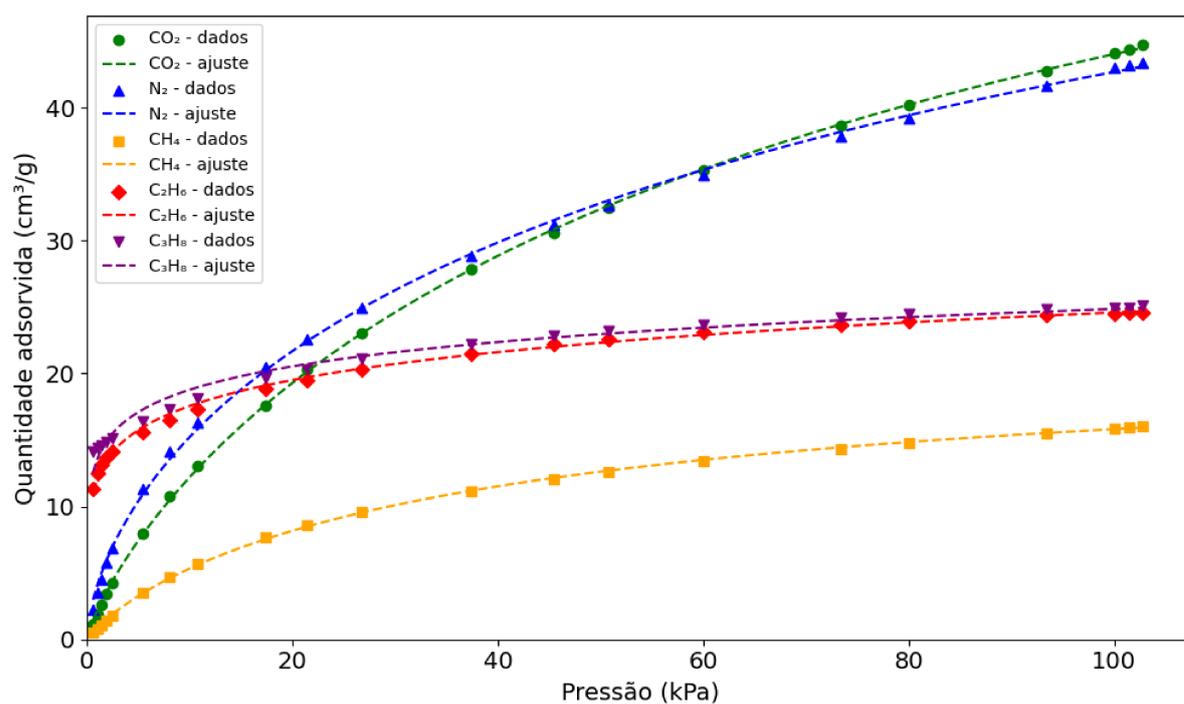


Figura 57 – Parâmetros ajustados para a isoterma de Freundlich-Langmuir a 273 K

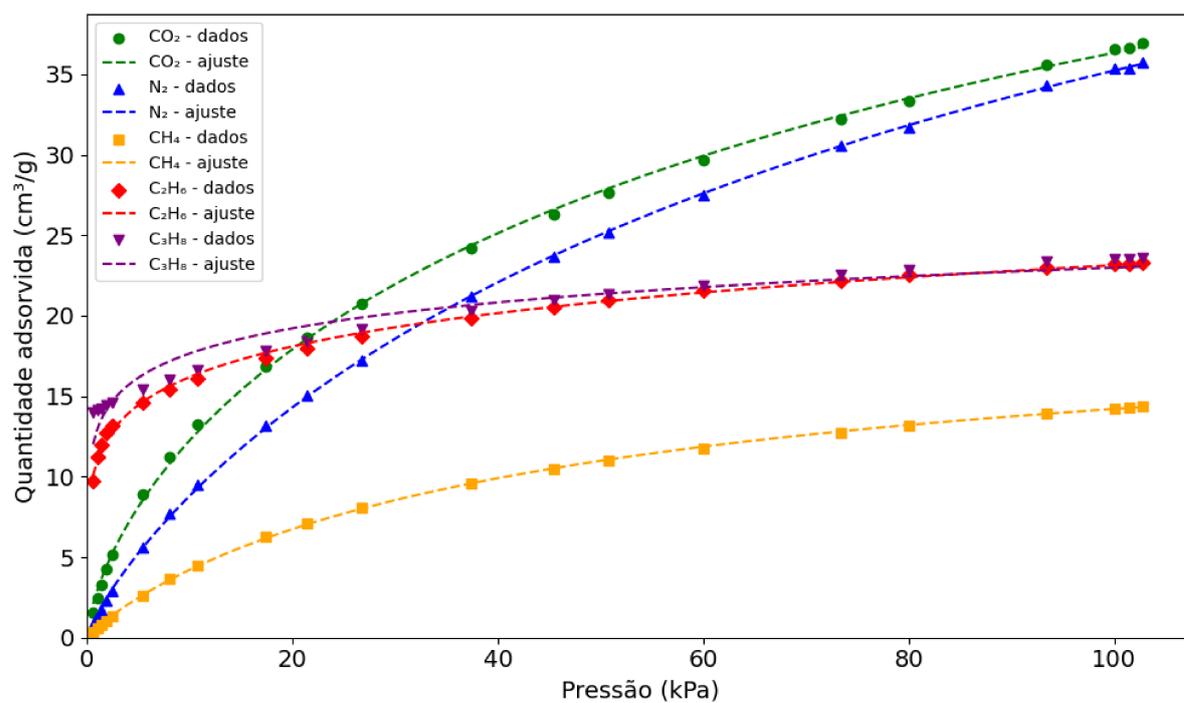


Figura 58 – Parâmetros ajustados para a isoterma de Freundlich-Langmuir a 283 K.

APÊNDICE F – Valores absolutos da isoterma representativa do gás natural

Tabela 25 – Cargas absolutas adsorvidas (em cm³/g) para cada componente da mistura representativa do gás natural (CH₄ 85%, CO₂ 5% e N₂ 10%) em função da pressão (kPa), a 298 K, na *CrOFOUR-1-Ni*.

Pressão (kPa)	CH ₄ (cm ³ /g)	CO ₂ (cm ³ /g)	N ₂ (cm ³ /g)
0,613	0,1831	0,0222	0,0950
1,013	0,2990	0,0363	0,1560
1,413	0,4114	0,0491	0,2159
1,947	0,5578	0,0681	0,2914
2,480	0,6995	0,0856	0,3658
5,413	1,4158	0,1759	0,7452
8,079	1,9769	0,2499	1,0476
10,746	2,4818	0,3177	1,3166
17,412	3,5147	0,4665	1,8957
21,411	4,0083	0,5457	2,1935
26,744	4,5981	0,6404	2,5340
37,410	5,5338	0,8070	3,1154
45,409	6,0956	0,9219	3,4837
50,742	6,4211	0,9924	3,7019
60,075	6,9025	1,1098	4,0502
73,407	7,5280	1,2635	4,5017
80,073	7,7577	1,3359	4,7082
93,405	8,2499	1,4799	5,0989
100,071	8,4486	1,5597	5,2848
101,405	8,4903	1,5714	5,3044
102,738	8,5294	1,5744	5,3524

APÊNDICE G – Análise NCI

A seguir, são apresentados os mapas de interação não covalente (NCI) para os sistemas discutidos na Seção 5.2.4, permitindo visualizar as regiões do espaço onde predominam interações fracas entre os fragmentos moleculares.

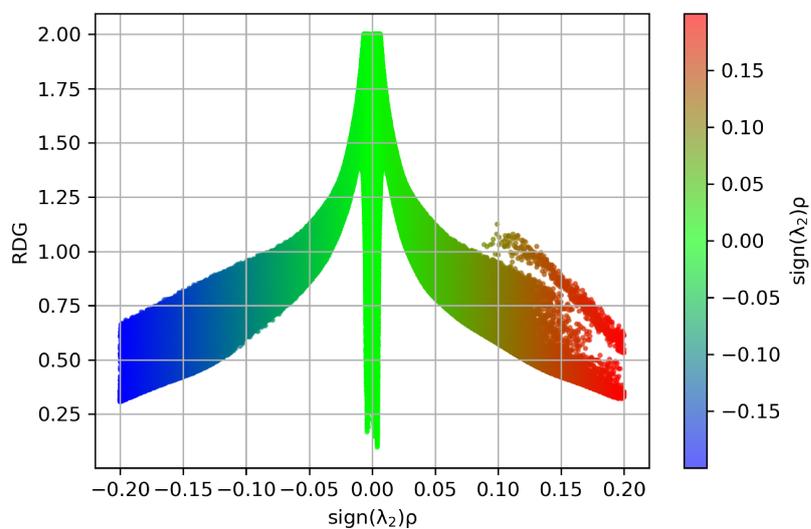


Figura 59 – Mapa de interação não covalente (NCI) para a molécula de CH₄.

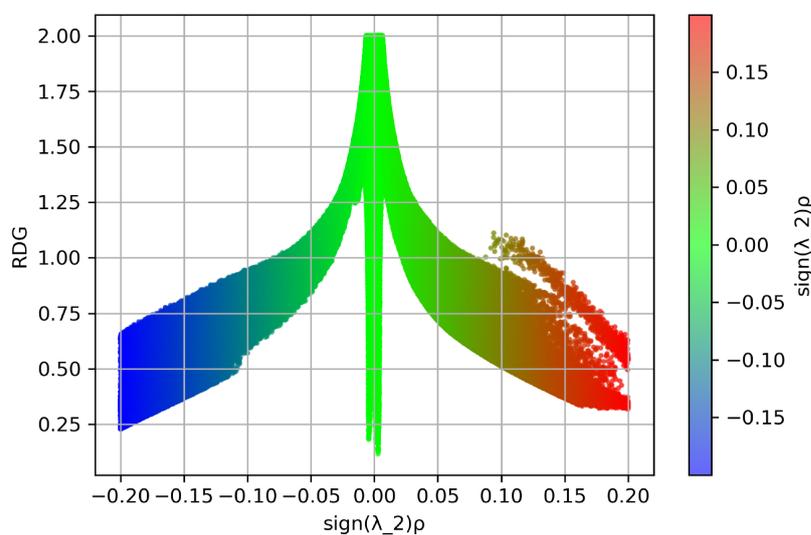
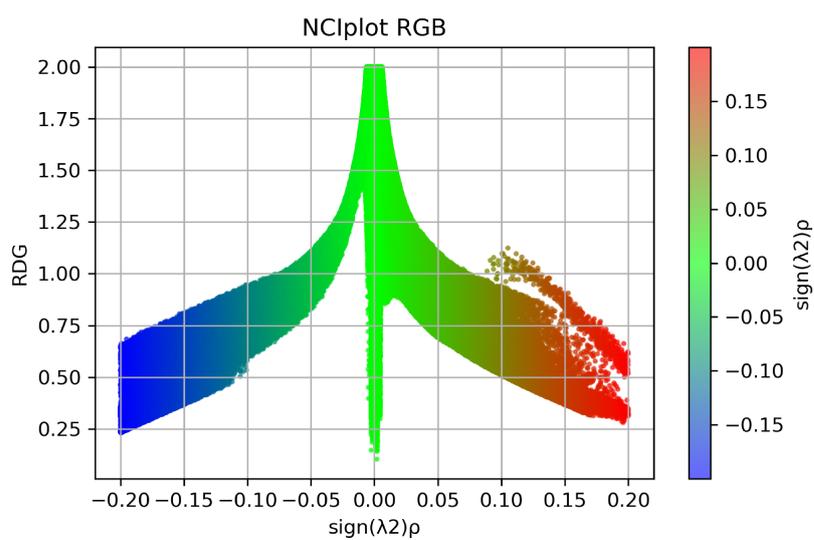
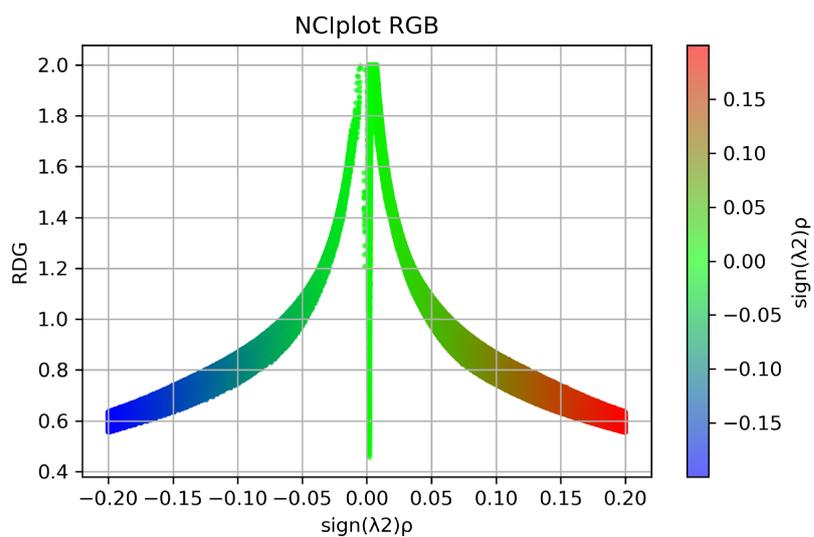
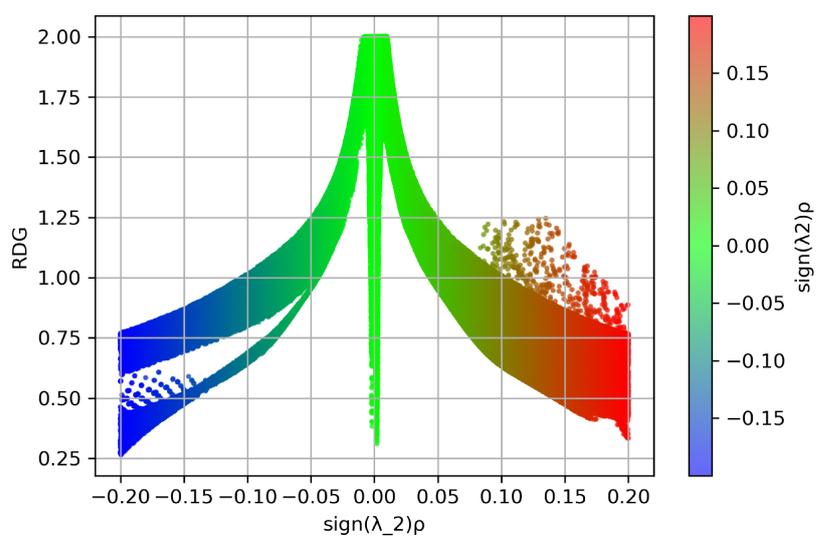


Figura 60 – Mapa de interação não covalente (NCI) para a molécula de C₂H₆.

Figura 61 – Mapa de interação não covalente (NCI) para a molécula de C₃H₈.Figura 62 – Mapa de interação não covalente (NCI) para a molécula de N₂.

Figura 63 – Mapa de interação não covalente (NCI) para a molécula de CO₂.

APÊNDICE H – Cargas parciais para cada parametrização

Tabela 26 – Cargas parciais retiradas por cada parametrização

Átomo	Parametrização pelo CH_4	Parametrização pelo CO_2
Mo	2,240	2,232
O	-1,052	-1,022
Ni	-	-
C	-0,225	0,777
N	-	-
H	0,196	-

Anexos

ANEXO A – Código e modelo de *input* para o processo de parametrização

O procedimento computacional utilizado para o ajuste dos parâmetros de Lennard-Jones realiza a leitura de arquivos contendo coordenadas, cargas e parâmetros iniciais, calcula as interações de Van der Waals e eletrostáticas entre os fragmentos e aplica uma rotina de ajuste baseada no método L-BFGS-B, minimizando o erro quadrático médio em relação aos dados de referência obtidos por DFT. O código desenvolvido realiza a leitura de um arquivo `input.txt`, contendo as seguintes informações:

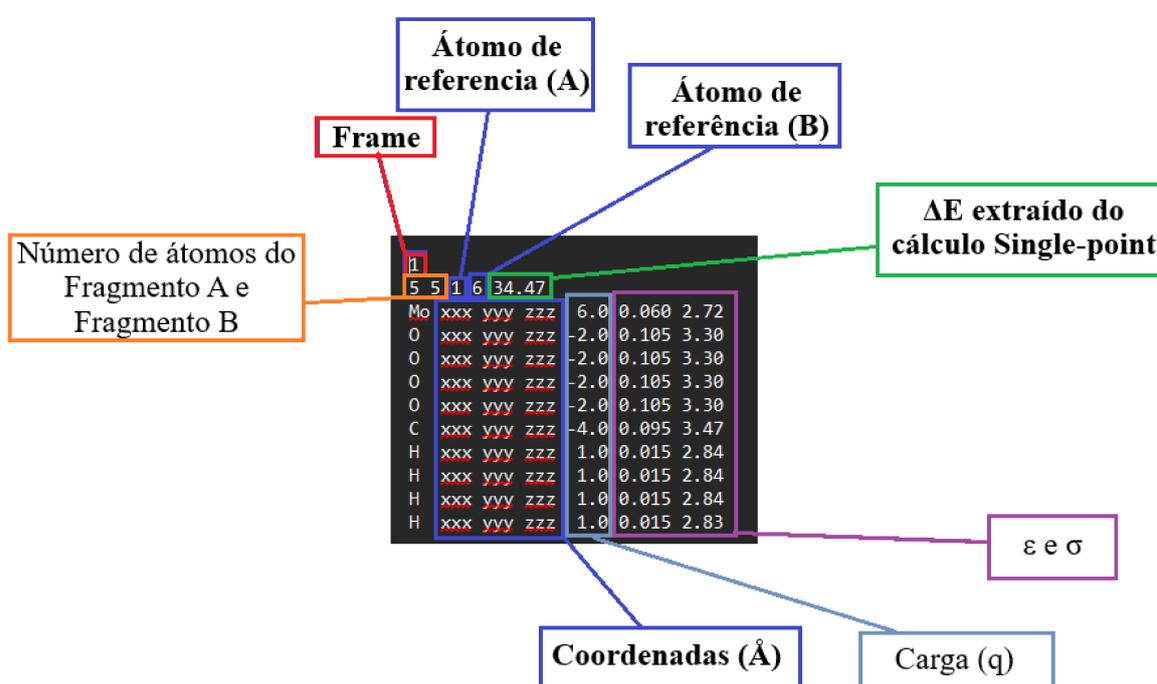


Figura 64 – Estrutura do arquivo de entrada

- Identificador do frame;
- Número de átomos dos fragmentos A (ânion) e B (molécula);
- Índices de referência dos átomos e valor de energia obtido por DFT;
- Coordenadas cartesianas (XYZ), cargas parciais (q), ϵ e σ de cada átomo.

A partir dos dados fornecidos, o código calcula todas as interações interfragmentos (entre átomos dos grupos A e B), acumulando suas contribuições para obter a energia total do modelo em cada frame. Os valores de ϵ e σ utilizados no arquivo `input.txt` como referência foram extraídos do campo de força UFF.

Função de Custo

A função de custo a ser minimizada é o erro quadrático médio (RMSE) entre as energias do modelo e as energias de referência obtidas por DFT:

$$\text{Cost}(\mathbf{p}) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N [E_{\text{modelo}}^{(k)}(\mathbf{p}) - E_{\text{DFT}}^{(k)}]^2} \quad (\text{A.1})$$

onde $\mathbf{p} = [\varepsilon_{\text{Mo}}, \sigma_{\text{Mo}}, \varepsilon_{\text{O}}, \sigma_{\text{O}}, \varepsilon_{\text{C}}, \sigma_{\text{C}}]$ representa o vetor dos parâmetros otimizáveis.

Otimização com L-BFGS-B

A minimização da função de custo é realizada pelo método L-BFGS-B (*Limited-memory Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno with Bounds*), um algoritmo de otimização baseado em gradientes que permite impor limites superiores e inferiores aos parâmetros.

O método resolve o seguinte problema de otimização com restrições de caixa:

$$\min_{\mathbf{p} \in \mathcal{B}} f(\mathbf{p}) \quad (\text{A.2})$$

onde \mathcal{B} representa o conjunto de valores admissíveis definidos pelos limites inferior e superior de cada parâmetro:

$$\mathcal{B} = \left\{ \mathbf{p} \mid p_i^{\min} \leq p_i \leq p_i^{\max} \right\} \quad (\text{A.3})$$

O algoritmo atualiza a estimativa do gradiente com base em uma memória limitada de pares $(\mathbf{s}_k, \mathbf{y}_k)$, onde:

$$\mathbf{s}_k = \mathbf{p}_{k+1} - \mathbf{p}_k, \quad \mathbf{y}_k = \nabla f(\mathbf{p}_{k+1}) - \nabla f(\mathbf{p}_k) \quad (\text{A.4})$$

A matriz Hessiana aproximada é construída implicitamente e utilizada em cada iteração para buscar o mínimo da função objetivo respeitando os limites impostos.

Resultados e Saídas

O código gera os seguintes arquivos:

- `output.txt`: parâmetros iniciais, parâmetros otimizados, tabela com energias e erro absoluto;
- `fit_comparison.png`: gráfico comparativo entre a curva DFT e a curva obtida pelo modelo;

- `distance_histogram.png`: histograma das distâncias entre os átomos de referência.

O código-fonte está disponível em <https://github.com/jcsdasilva/LJ-ParGen>, e as principais referências utilizadas no desenvolvimento encontram-se em. [145, 146, 147, 148, 149]

ANEXO B – Artigo publicado

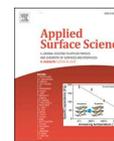
Applied Surface Science 708 (2025) 163786



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Full Length Article

Cu single-atoms supported on molten salt-derived N-doped nanocarbons: A highly efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction

Walker Vinicius Ferreira do Carmo Batista^{a,*}, Taís Santos Cruz^a, Jefferson Luis Ferrari^{b, c}, Nestor Cifuentes Taborda^{c, d}, Fabiano Vargas Pereira^c, José Balena Gabriel Filho^d, Herick Ribeiro Torres^e, Guilherme Ferreira de Lima^e, Dalva Ester Costa Ferreira Santos^{a, e}, Luis Fernando Guimarães Noieto^f, Ivo Freitas Teixeira^f, Joao Paulo de Mesquita^{a, e, *}

^a Department of Chemistry - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG 39100-000, Brazil

^b Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos com Terras Raras (DeMITeR), Laboratório de Materiais Fotoluminescentes (LAMAF), Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia, MG CEP 38400-902, Brazil

^c Department of Chemistry – Federal University of Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha - Belo Horizonte, MG CEP 31270-901, Brazil

^d Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, R. 15 de Novembro, 1452, São Carlos-SP 13561-206, Brazil

^e Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

^f Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, Rod., Washington Luís km 235 - SP-310, São Carlos-SP, CEP 13565-905, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Single-Atom
Copper
N-doped carbon
Nitrophenol
Hydrogenation

ABSTRACT

In this work, we report the synthesis of a high-performance single-atom catalyst (SAC) for the reduction of nitrophenol employing NaBH_4 under ambient conditions. A simple and straightforward molten salt-based strategy was employed to create negatively charged nitrogen- and oxygen-containing functional groups, capable of anchoring and stabilizing copper ions within the aromatic structure. This approach led to the development of a novel SAC consisting of Cu(I)/Cu(II) supported on nitrogen-doped carbon synthesized at different temperatures. EDS mapping results revealed high copper dispersion on the support surface, STEM-HAADF, and EPR measurements confirmed the presence of Cu single-atoms. The catalysts demonstrated high catalytic activity under ambient conditions, with NaBH_4 (TOF 846.5 h^{-1}) as a reducing agent. In addition to their high catalytic activity, the catalyst achieved conversion and selectivity rates above 90 % within 10 min, along with remarkable reusability over ten cycles, maintaining its activity. DFT calculations reveal that under-coordinated copper centres, particularly tri- and bi-coordinated sites, exhibit enhanced ability to adsorb and activate molecular hydrogen. These findings highlight an efficient and sustainable strategy for designing non-precious metal SACs, offering promising prospects for catalytic applications in selective reduction reactions.

1. Introduction

Heterogeneous catalysts dominate industrial catalytic processes, accounting for approximately 90 % of applications due to their robustness and cost-effectiveness. Their advantages include easy recovery and product separation, simplifying industrial chemical processes [1,2]. On the other hand, the rapid industrialization of modern society has led to severe environmental consequences, including pollution from the textile, pharmaceutical, urbanization, and agricultural sectors.

Wastewater treatment plants contribute significantly to greenhouse gas emissions in the water industry and currently account for approximately 3 % of global energy demand. This figure is expected to double within the next decade [3,4]. Therefore, from both an industrial technological and environmental point of view, catalysis plays a central role in the success of the global decarbonization process. In this context, catalysts must reduce the dependence on critical minerals, operate under diverse conditions and for various targets, and function at (or near) ambient conditions significantly lowers costs, emissions, and energy

* Corresponding authors at: Department of Chemistry - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG 39100-000, Brazil (Joao Paulo de Mesquita).

E-mail addresses: walker.vinicius@ufvjm.edu.br, viniciusferreira91@live.com (W.V. Ferreira do Carmo Batista), joaopm2000@yahoo.com.br, joao.mesquita@ufvjm.edu.br (J.P. de Mesquita).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.163786>

Received 14 March 2025; Received in revised form 16 May 2025; Accepted 9 June 2025

Available online 10 June 2025

0169-4332/© 2025 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

ANEXO C – Direitos de uso



Highly Selective CO₂ Uptake in Uninodal 6-Connected "mmo" Nets Based upon MO₄2- (M = Cr, Mo) Pillars
Author: Mona H. Mohamed, Sameh K. Elsaidi, Lukasz Wojtas, et al
Publication: Journal of the American Chemical Society
Publisher: American Chemical Society
Date: Dec 1, 2012
Copyright © 2012, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#) [CLOSE WINDOW](#)

11/06/2025, 17:13

Gmail - Thank you for your order with RightsLink / Elsevier



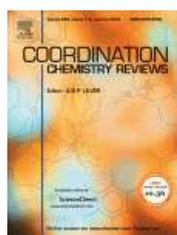
Herick Ribeiro Torres <herick.ortorres@gmail.com>

Thank you for your order with RightsLink / Elsevier

1 message

no-reply@email.copyright.com <no-reply@email.copyright.com>
To: herick.ortorres@gmail.com

Wed, May 14, 2025 at 2:42 PM

**Thank you for your order!**

Dear Mr. Herick Torres,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

Order Summary

Licensee: Mr. Herick Torres
Order Date: May 14, 2025
Order Number: 6027750771040
Publication: Coordination Chemistry Reviews
Title: 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
Type of Use: reuse in a thesis/dissertation
Order Total: 0.00 USD

View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

customer@copyright.com
<https://myaccount.copyright.com>

