

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

Larissa Lavorato Lima

Modulação de *gap* de banda por dopagem e investigação de adsorção molecular em MOF por cálculos DFT

Juiz de Fora
2023

Larissa Lavorato Lima

Modulação de *gap* de banda por dopagem e investigação de adsorção molecular em MOF por cálculos DFT

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora

2023

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Lavorato Lima, Larissa.

Modulação de gap de banda por dopagem e investigação de adsorção molecular em MOF por cálculos DFT / Larissa Lavorato Lima. -- 2023.

136 f. : il.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.

1. Teoria do Funcional da Densidade. 2. Redes Metalorgânicas. 3. Gap de banda. 4. Adsorção molecular. 5. Compostos sulfurados. I. Amaral Leitão, Alexandre, orient. II. Título.

Larissa Lavorato Lima

**Modulação de *gap* de banda por dopagem e investigação de adsorção molecular em MOF
por cálculos DFT**

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

Aprovada em 14 de agosto de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Guilherme Ferreira de Lima

Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Adriano de Souza Martins

Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Benjamin Fragneud

Universidade Federal de Juiz de Fora

Profa. Dra. Flávia Cavalieri Machado

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 31/07/2023.



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima Usuário Externo**, em 14/08/2023, às 16:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#)



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Amaral Leitao Professor(a)** em 14/08/2023, às 16:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#)



Documento assinado eletronicamente por **Adriano de Souza Martins Usuário Externo**, em 14/08/2023, às 16:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#)



Documento assinado eletronicamente por **Flavia Cavalieri Machado Professor(a)** em 14/08/2023, às 16:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#)



Documento assinado eletronicamente por **Benjamin Fagneaud Professor(a)**, em 14/08/2023, às 16:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#)



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1384917** e o código CRC **0D647428**

Dedico este trabalho ao meu amado marido, Bruno,
e aos meus queridos pais, Maria das Graças e José
Geraldo (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me guiar e fazer de todos os meus dias uma oportunidade de ser uma pessoa melhor.

Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre A. Leitão pela oportunidade e confiança em fazer parte de sua equipe. Os seus ensinamentos foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento profissional e pessoal. Agradeço ao Prof. Dr. Guillaume Maurin pelas generosas trocas de conhecimentos e pelo trabalho desenvolvido. Ao Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Tavares Filho, agradeço o suporte e amizade, estando sempre solícito a sanar todas as dúvidas. Aos queridos, Profa. Dra. Charlane C. Corrêa, Dr. Leonã S. Flores, MSc. Fátima H. e Silva e Dra. Carla V. Soares pelas discussões e contribuições feitas neste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos a todos os colegas do GFQSI com os quais pude aprender ao longo do período de convivência. Em especial, agradeço às amigas MSc. Camila K. S. Azevedo e Dra. Juliana F. S. Haddad por ter dividido comigo a experiência e o desafio de trabalhar com a RMNES. À Juliana, também expresse minha gratidão por compartilhar comigo todos esses anos de amizade, companheirismo e força durante toda a nossa trajetória acadêmica.

Obrigada a todos os professores da UFJF que fizeram parte da construção da minha vida acadêmica, desde a graduação, e a todos funcionários do Instituto de Ciências Exatas.

Agradeço também à Universidade Federal de Juiz de Fora, pela oportunidade do doutorado e estrutura física, que permitiram o desenvolvimento de todo o trabalho. À CAPES, PETROBRAS, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais.

Minha eterna gratidão aos meus pais, que sempre estiveram ao meu lado com todo seu carinho, zelo e incentivo na formação pessoal e profissional. Tenho certeza de que sempre fizeram o melhor por mim. Aos meus irmãos, Fernanda, Mateus e Rodrigo, pela amizade, cumplicidade e amor. Ao meu amado marido Bruno, agradeço por todo amor, companheirismo, amizade e suporte para a realização deste trabalho e tantos outros desafios.

RESUMO

As redes metalorgânicas (MOF) pertencem a uma das classes de materiais porosos mais estudadas devido à sua versatilidade e capacidade de ajuste. Desde sua descoberta, as MOF demonstram ser uma plataforma versátil para várias aplicações que vão desde o armazenamento e separação de gás até aplicações eletrônicas. Na busca pela síntese de novos materiais, a substituição parcial dos cátions de diferentes espécies leva à formação de MOF de metais mistos, as quais podem ser aplicadas como condutores eletrônicos, sensores, fotoeletrônica e eletro/fotocatálise. Dentro desse contexto, as simulações computacionais se mostram como ferramentas importantes para prever adsorção de gases, bem como fornecer melhor compreensão estrutural e de propriedades eletrônicas de MM-MOF. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo o estudo da modulação do *gap* de energia MOF MIP-177 dopada com os metais de transição e avaliação de MOF como adsorventes seletivos de compostos contendo enxofre, utilizando os cálculos baseados da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Os cálculos DFT foram conduzidos para explorar sistematicamente a dopagem da SBU $Ti_{12}O_{15}$ da MOF microporoso MIP-177(Ti) por uma série de metais de transição incluindo Fe, Ru e Zr. Uma primeira análise estrutural revelou que todos os metais dopantes substituem preferencialmente nos sítios octaédricos de Ti do trímero presente da. Ainda foi demonstrado como a energia do *gap* de band pode ser altamente sintonizável pelo método de dopagem metálica em baixa concentração. Os valores de *gap* variam de 3,18 eV (MIP-177(Ti/Ru^{IV})) a 3,82 eV (MIP-177(Ti/Fe^{III})) vs 3,92 eV para o MIP-177(Ti) original. Esta tendência é explicada à luz de uma análise cuidadosa das propriedades eletrônicas de cada sistema dopado.

O estudo de adsorção molecular de contaminantes sulfurados (2-propanotiol, etanotiol e DMDS), COS, CO₂, H₂S e H₂O foi realizado em seis MOF (MOF MOF-74(Mg), MOF-74(Mg) ativada, MIL-125(Ti), UiO-66(Zr), UiO-NO₂-66(Zr) e MIL-53-TDC(Al)) por cálculos DFT. Os resultados de parâmetros de redes mostram que o método PBE-D3 é capaz de descrever com precisão as estruturas das MOF selecionadas e computar com confiabilidade as interações de adsorção. A grande parte das interações de adsorção são ditadas por ligações de hidrogênio e interações de longo alcance associadas às forças de van der Waals. As MOF UiO-66(Zr) e MIL-125-(Ti) apresentaram os melhores resultados das energias de ligação para a captura e retenção dos contaminantes sulfurados. Em ambas as MOF, a ordem de seletividade obtida foi a seguinte: moléculas sulfuradas organossulfuradas > H₂O + H₂S > COS + CO₂.

Palavras-chave: teoria do funcional da densidade; redes metalorgânicas; *gap* de banda; adsorção molecular; compostos sulfurados.

ABSTRACT

Metal-organic networks (MOF) are one of the most studied classes of porous materials due to their versatility and adjustability. Since their discovery, MOFs have proven to be a versatile platform for various applications ranging from gas storage and separation to electronic applications. In the search for the synthesis of new materials, the partial replacement of cations from different species leads to the formation of mixed metal MOFs, which can be applied as electronic conductors, sensors, photoelectronics, and electro/photocatalysis. Within this context, computational simulations prove to be important tools for predicting gas adsorption and providing a better understanding of the structural and electronic properties of MM-MOFs. Thus, the present work aimed to study the modulation of the energy gap of MOF MIP-177 doped with transition metals and the evaluation of MOF as selective adsorbents of sulfur-containing compounds, using calculations based on the Density Functional Theory (DFT).

DFT calculations were controlled to systematically explore the doping of the SBU $\text{Ti}_{12}\text{O}_{15}$ of the microporous MOF MIP-177(Ti) by a series of transition metals including Fe, Ru, and Zr. A first structural analysis revealed that all dopant metals preferentially substitute at the trimer Ti octahedral sites present in the. It has also been demonstrated how the band gap energy can be highly tunable by the low-concentration metal doping method. Gap values range from 3.18 eV (MIP-177(Ti/Ru^{IV})) to 3.82 eV (MIP-177(Ti/Fe^{III})) vs 3.92 eV for original MIP-177(Ti). This trend is explained considering a careful analysis of the electronic properties of each doped system.

The study of molecular adsorption of sulfur contaminants (2-propanethiol, ethanethiol and DMDS), CO_2 , H_2S and H_2O was carried out in six MOFs (MOF-74(Mg), activated MOF-74(Mg), MIL-125(Ti), UiO-66(Zr), UiO-NO₂-66(Zr) and MIL-53-TDC(Al)) by DFT calculations. The results of network parameters show that the PBE-D3 method can accurately describe the selected MOF structures and compute reliably satisfactory adsorption. A large part of the adsorption pressures is dictated by hydrogen and long-range bonds associated with van der Waals forces. The MOF UiO-66(Zr) and MIL-125-(Ti) showed the best binding energy results for the capture and retention of sulfur contaminants. In both MOFs, the order of selectivity followed was as follows: organosulfur compounds > $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$ > $\text{COS} + \text{CO}_2$.

Keywords: density functional theory; metal-organic frameworks; bandgap.; adsorption; sulfur compounds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– (a) Representação da construção de uma de MOF e (b) Exemplos da versatilidade estrutural e química.....18
Figura 2	– Estrutura cristalina da MOF-5, construída a partir da SBU de $Zn_4O(COO)_6$ e do ligante orgânico, ácido benzenodicarboxílico (H_2BDC). A rede cúbica tem dois poros com diâmetros distintos (15,1 Å e 11,0 Å), destacados pelas esferas amarelas.....19
Figura 3	– Exemplos de estruturas cristalinas de MOF.....20
Figura 4	– Representação esquemática da abordagem de MOF heterometálica para obtenção da MIL-127(Fe^{III}/M^{II}).....21
Figura 5	– Esquema representativo para a construção de MM-MOF utilizando método de síntese em única etapa (<i>one-pot</i>) e trocas pós-sintética a partir da MOF homometálica.....22
Figura 6	– Estrutura da Mg-MOF-74 ao longo da direção dos poros hexagonais; (b) Fragmento da Mg–Ni–MOF-74 destacando o arranjo “disperso” dos átomos de Ni e (c) Fragmento da Mg–Ni–MOF-74 destacando a formação de “dímeros” de átomos de Ni.....24
Figura 7	– Alinhamento de bandas nas MOF MIL-125-NH ₂ e UiO-66-NH ₂ dopadas.....24
Figura 8	– Pressões simuladas de perda de cristalinidade à 300 K para todos os sistemas da UiO-66 estudados.....25
Figura 9	– (a) Ilustração da estrutura cristalina da MIP-177(Ti) dopada com metais de transição M ($M = Zr^{IV}, Ru^{IV}, Ru^{III}$ ou Fe^{III}), exibindo canais hexagonais ao longo do eixo c e (b) A SBU composta por $Ti_{11}MO_{15}$, com o metal dopante ocupando as posições do sítio de Ti_t e Ti_h26
Figura 10	– Função de onda de todos os elétrons (tracejado azul e pseudofunção descrita pelo pseudopotencial (linha vermelha).....41
Figura 11	– Representação esquemática da estrutura de bandas de um sólido metálico, semicondutor e isolante.....48
Figura 12	– (a) Superfície de fluxo zero e (b) Superfície de Bader.....49
Figura 13	– Energia relativa ($kJ mol^{-1}$) das configurações da MIP-177(Ti/M).....54
Figura 14	– (a) Representação da SBU da MIP-177-(Ti/M) com a substituição em Ti_t e Ti_h , (b) e (c) Octaedro de coordenação MO_6 , exibindo os átomos de oxigênio possíveis de serem protonados em Ti_t e Ti_h , respectivamente.....54

Figura 15	– Comprimentos de ligação (Å) no octaedro MO ₆	57
Figura 16	– Formação de sítio básico de Brønsted (M ^{III} -OH) na MIP-177(Ti) dopada com Fe ^{III} e Ru ^{III}	59
Figura 17	– Mapas de densidade de spin polarizado (n _{up} - n _{down}) da MIP-177(Ti/M) dopada em (a) Ru ^{IV} , (b) Ru ^{III} e (c) Fe ^{III}	60
Figura 18	– Estruturas de banda: (a) MIP-177(Ti), (b) MIP-177(Ti/Zr ^{IV}), (c) MIP-177(Ti/Ru ^{IV}), (d) MIP-177(Ti/Ru ^{III}), (e) MIP-177(Ti/Fe ^{III}) e (f) representação dos pontos k na primeira zona de Brillouin da rede hexagonal.....	62
Figura 19	– Densidade de estados (DOS) e densidade de estados porjetada (PDOS) de (a) MIP-177(Ti), (b) MIP-177(Ti/Zr ^{IV}), (c) MIP-177(Ti/Ru ^{IV}), (d) MIP-177(Ti/Ru ^{III}), (e) MIP-177(Ti/Fe ^{III}). Ao lado, os orbitais de fronteira da banda de valência (VBM) e da banda de condução (CBM) são mostrados para cada sistema.....	65
Figura 20	– Estrutura cristalina da MOF MOF-74(Mg).....	66
Figura 21	– Estrutura cristalina da MOF MIL-125(Ti).....	68
Figura 22	– Estrutura cristalina da MOF UiO-66(Zr) e UiO-66(Zr)-NO ₂	69
Figura 23	– Estrutura cristalina da MOF MIL-53-TDC(Al).....	71
Figura 24	– Energias de ligação (kJ mol ⁻¹) na MOF-74(Mg) ativada.....	73
Figura 25	– (a) Interação da molécula de H ₂ O com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga.....	74
Figura 26	– (a) Interação da molécula de H ₂ S com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga.....	75
Figura 27	– (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga.....	75
Figura 28	– (a) Interação da molécula de CO ₂ com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga.....	76
Figura 29	– (a) Interação da molécula de COS com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga.....	77
Figura 30	– (a) Interação da molécula de DMDS com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga.....	78
Figura 31	– (a) Interação da molécula de etanotiol com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga.....	78
Figura 32	– Energias de ligação (kJ mol ⁻¹) na MOF-74(Mg) desativada.....	79

Figura 33	– (a) Interação da molécula de H ₂ O com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga.....	81
Figura 34	– (a) Interação da molécula de H ₂ S com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga.....	81
Figura 35	– (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga.....	82
Figura 36	– (a) Interação da molécula de CO ₂ com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga.....	83
Figura 37	– (a) Interação da molécula de COS com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga.....	83
Figura 38	– (a) Interação da molécula de DMDS com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga.....	84
Figura 39	– (a) Interação da molécula de etanotiol a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga.....	84
Figura 40	– Energias de ligação (kJ mol ⁻¹) na MIL-125(Ti).....	85
Figura 41	– (a) Interação da molécula de H ₂ O com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga.....	86
Figura 42	– (a) Interação da molécula de H ₂ S com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga.....	86
Figura 43	– (a) Interação da molécula de CO ₂ com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga.....	87
Figura 44	– (a) Interação da molécula de COS com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga.....	87
Figura 45	– (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga.....	88
Figura 46	– (a) Interação da molécula de DMDS com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga.....	88
Figura 47	– (a) Interação da molécula de etanotiol a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga.....	89
Figura 48	– Energias de ligação (kJ mol ⁻¹) na UiO-66(Zr).....	90
Figura 49	– (a) Interação da molécula de H ₂ O com a UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga.....	91
Figura 50	– (a) Interação da molécula de H ₂ S com a UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga.....	91

Figura 51	– (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com a UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga.....	92
Figura 52	– (a) Interação da molécula de etanotiol com a UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga.....	92
Figura 53	– (a) Interação da molécula de CO ₂ com a UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga.....	93
Figura 54	– (a) Interação da molécula de COS com a UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga.....	94
Figura 55	– (a) Interação da molécula de DMDS a UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga.....	95
Figura 56	– Energias de ligação (kJ mol ⁻¹) na UiO-66(Zr)-NO ₂	96
Figura 57	– (a) Interação da molécula de H ₂ O com a UiO-66(Zr)-NO ₂ e (b) Diferença de densidade de carga.....	97
Figura 58	– (a) Interação da molécula de H ₂ S com a UiO-66(Zr)-NO ₂ e (b) Diferença de densidade de carga.....	97
Figura 59	– (a) Interação da molécula de CO ₂ com a UiO-66(Zr)-NO ₂ e (b) Diferença de densidade de carga.....	98
Figura 60	– (a) Interação da molécula de COS com a UiO-66(Zr)-NO ₂ e (b) Diferença de densidade de carga.....	98
Figura 61	– (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com a UiO-66(Zr)-NO ₂ e (b) Diferença de densidade de carga.....	99
Figura 62	– (a) Interação da molécula de DMDS com a UiO-66(Zr)-NO ₂ e (b) Diferença de densidade de carga.....	100
Figura 63	– (a) Interação da molécula de etanotiol a UiO-66(Zr)-NO ₂ e (b) Diferença de densidade de carga.....	101
Figura 64	– Energias de ligação (kJ mol ⁻¹) na MIL-53-TDC(Al)	102
Figura 65	– (a) Interação da molécula de H ₂ O com MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga.....	103
Figura 66	– (a) Interação da molécula de H ₂ S com a MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga.....	103
Figura 67	– (a) Interação da molécula de CO ₂ com a MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga.....	104
Figura 68	– (a) Interação da molécula de COS com a MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga.....	105

Figura 69	– (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com a MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga.....	106
Figura 70	– (a) Interação da molécula de etanotiol com a MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga.....	106
Figura 71	– (a) Interação da molécula de DMDS a MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Comparação dos parâmetros de rede simulados para a MIP-177 e os sistemas MIP-177(Ti/M) dopados.	56
Tabela 2	– Comparação dos ângulos de ligação do poliedro de coordenação MO ₆ da estruturas da MIP-177(Ti) e dos sistemas dopados MIP-177(Ti/M), M = Zr ^{IV} , Ru ^{IV} , Ru ^{III} and Fe ^{III}	57
Tabela 3	– Cargas de Bader para a MIP-177(Ti/M) pura e dopada, dos átomos de M = Zr ^{IV} , Ru ^{IV} , Ru ^{III} e Fe ^{III} , e átomos de Ti ^{IV} vizinhos e átomos de O coordenados ao metal M. Para comparação, a polarização dos valores de carga correspondentes é dada entre parênteses.....	58
Tabela 4	– Comparação entre as energias de gap de banda (em eV) da MIP-177 e MIP-177(Ti/M), usando os funcionais PBE e HSE06.....	61
Tabela 5	– Comparação entre os parâmetros de rede experimental e simulado das MOF: MOF-74(Mg), MOF MOF-74(Mg) ativada, MIL-125(Ti), UiO-66(Zr) e UiO-66-NO ₂ (Ti). O valor do erro relativo, em porcentagem, é apresentado entre parênteses.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	<i>All electrons</i>
AIM	<i>Atoms in Molecules</i>
CBM	<i>Conduction Band Minimum</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CIF	<i>Crystallography Information File</i>
DC	<i>Double Counting</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DOS	<i>Density of States</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GPL	<i>General Public Licence</i>
HF	Hatree-Fock
HSE	Heyd–Scuseria–Ernzerhof
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
MM-MOF	<i>Mixed-Metal Metal-Organic Framework</i>
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
PAW	<i>Projected Augmented-Wave</i>
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PDOS	<i>Projected Density of States</i>
PWscf	<i>Plane-Waves Self Consistent Field</i>
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
SR	<i>Short-Range</i>
VBM	<i>Valence band maximum</i>
ZFS	<i>Zero-Flux Surface</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	REDES METALORGÂNICAS.....	18
1.2	APLICAÇÕES DE REDES METALORGÂNICAS.....	20
1.2.1	Dopagem de metais em redes metalorgânicas.....	21
1.2.2	Aplicação de redes metalorgânicas em adsorção molecular.....	27
2	OBJETIVOS.....	31
2.1	MODULAÇÃO DO GAP DE BANDA DA MOF MIP-177 POR DOPAGEM DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	31
2.2	INVESTIGAÇÃO DE ADSORÇÃO MOLECULAR EM MOF COMO ADSORVENTES SELETIVOS.....	27
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	31
3.1	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	32
3.2	A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	32
3.3	FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO.....	33
3.3.1	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	36
3.3.2	Híbrido Funcional: Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE).....	37
3.4	AS INTERAÇÕES DE DISPERSÃO NA DFT.....	37
3.5	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM PARA SÓLIDOS PERIÓDICOS.....	38
3.6	APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	39
3.6.1	Método Projector-Augmented Wave (PAW).....	40
3.7	CÁLCULO DE SPIN POLARIZADO.....	41
3.8	CORREÇÃO DE HUBBARD (DFT+U).....	44
3.9	CÁLCULOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	44
3.9.1	Densidade de Cargas Eletrônicas.....	45
3.9.2	Densidade de Estados e Densidade de Estados Projetada.....	45
3.9.3	Estrutura de Bandas.....	46
3.9.4	Cargas de Bader.....	47
4	METODOLOGIA ADOTADA.....	50
4.1	MODULAÇÃO DO GAP DE BANDA DA MOF MIP-177 POR DOPAGEM DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	50
4.2	INVESTIGAÇÃO DE ADSORÇÃO MOLECULAR EM MOF COMO ADSORVENTES SELETIVOS.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1	MODULAÇÃO DO GAP DE BANDA DA MOF MIP-177 POR DOPAGEM DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	53

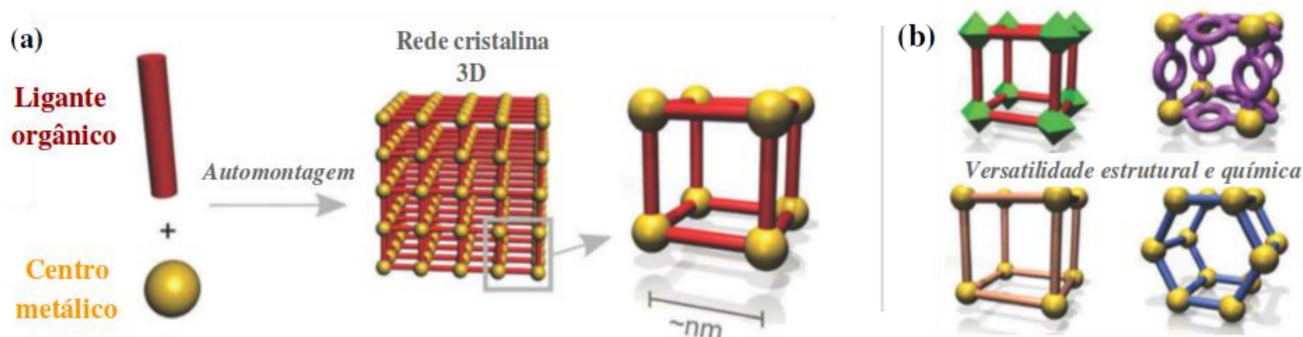
5.1.1	Avaliação das configurações energeticamente favoráveis da MIP-77(Ti/M) dopada.....	53
5.1.2	Propriedades estruturais da MIP-177 e dos sistemas dopados MIP-177(Ti/M).....	56
5.1.3	Propriedades eletrônicas da MIP-177 e dos sistemas dopados MIP-177(Ti/M).....	61
5.2	INVESTIGAÇÃO DE REDES METALORGÂNCIAS COMO POTENCIAIS ADSORVENTES DE COMPOSTOS SULFURADOS.....	66
5.2.1	Construção dos modelos das redes metalorgânicas selecionadas.....	66
5.2.2	Avaliação da adsorção molecular nas redes metalorgânicas selecionadas.....	73
6	CONCLUSÃO	108
	REFERÊNCIAS.....	109
	APÊNDICE A – Dados complementares do estudo de dopagem na MIP-177(Ti).....	121
	ANEXO A – Artigo da tese.....	126

1 INTRODUÇÃO

1.1 REDES METALORGÂNICAS

As redes metalorgânicas (MOF, do inglês *Metal-Organic Framework*) pertencem à uma das classes de materiais porosos mais estudadas, desde a década de 1990, devido à sua versatilidade e capacidade de ajuste. As MOF se apresentam como estruturas cristalinas tridimensionais, construídas a partir da ligação de coordenação entre a unidade secundária de construção (ou SBU, do inglês *secondary building unit*), dada por um centro ou aglomerado metálico, e o ligante orgânico, conforme ilustra a figura 1a (Yaghi et al., 1995; Kondo et al., 1997; Li et al., 1998; Riou et al., 1998; Zhou et al., 2012; ZHANG et al., 2020). As MOF foram introduzidas na pesquisa científica pelos pioneiros Yaghi (Yaghi et al., 1995), Kitagawa (Kondo et al., 1997) e Férey (Riou et al., 1998) e, mesmo após a sua popularização e ininterrupta exploração, as conquistas neste campo ainda se mantêm em total expansão. O interesse contínuo nestes materiais é justificado pela sua elevada porosidade e versatilidade estrutural, adquirida através da variedade de blocos construtores que podem produzir materiais ajustáveis de acordo com as aplicações desejadas (Figura 1b) (Feng et al., 2020).

Figura 1 – (a) Representação da construção da MOF e (b) Exemplos da versatilidade estrutural



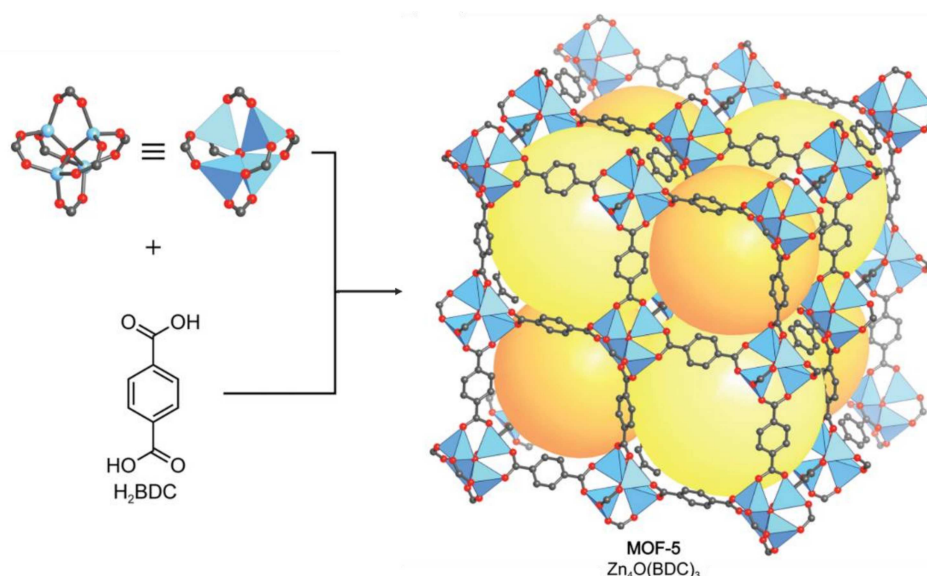
Fonte: Adaptado de Stassen et al., 2017.

O primeiro conceito de MOF foi introduzido em 1998, quando a síntese e as propriedades de estocagem de gás da primeira rede metalorgânica, conhecida como MOF-2 ($Zn(BDC)(H_2O)$, BDC = benzenodicarboxilato ou tereftalato), foi reportada na literatura (Li et al., 1998). A estabilidade conferida à SBU da estrutura da MOF-2, possibilitou a remoção das moléculas de solvente dos poros sem que houvesse o colapso de sua estrutura e, portanto, a formação de uma microporosidade permanente. Essa característica foi evidenciada pela capacidade de adsorção reversível de gás nitrogênio a 77 K nos poros da MOF-2 (Yaghi et al., 2019).

Posteriormente, a MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$) também com porosidade permanente, foi sintetizada por Omar Yaghi e colaboradores em 1999 (Li et al., 1999). A estrutura tridimensional é resultante da

combinação das unidades tetraédricas de ZnO_4 coordenadas aos ligantes BDC (figura 2). A elevada conectividade estrutural da MOF fornece a formação de poros com tamanhos distintos (15,1 e 11,0 Å de diâmetro) e abertura de poro de 8,0 Å. A cavidade porosa, ilustrada na figura 2 pela esfera amarela, representa 61% do volume da célula unitária (Yaghi et al., 2019). Cada esfera corresponde à maior esfera possível de ser ocupada dentro de cada poro, sem que haja a sobreposição do raio de van der Waals de qualquer átomo da estrutura.

Figura 2 – Estrutura cristalina da MOF-5, construída a partir da SBU de $Zn_4O(COO)_6$ e do ligante orgânico, ácido benzenodicarboxílico (H_2BDC). A rede cúbica tem dois poros com diâmetros distintos (15,1 Å e 11,0 Å), destacados pelas esferas amarelas



Fonte: Adaptado de Yaghi et al., 2019.

Nota: As esferas amarelas indicam a maior esfera que pode ser colocada dentro do poro, respeitando o raio de van der Waals de qualquer átomo da estrutura. Todos os átomos de hidrogênio são omitidos para maior clareza. Legenda de cores dos átomos: Zn em azul, C em cinza e O em vermelho.

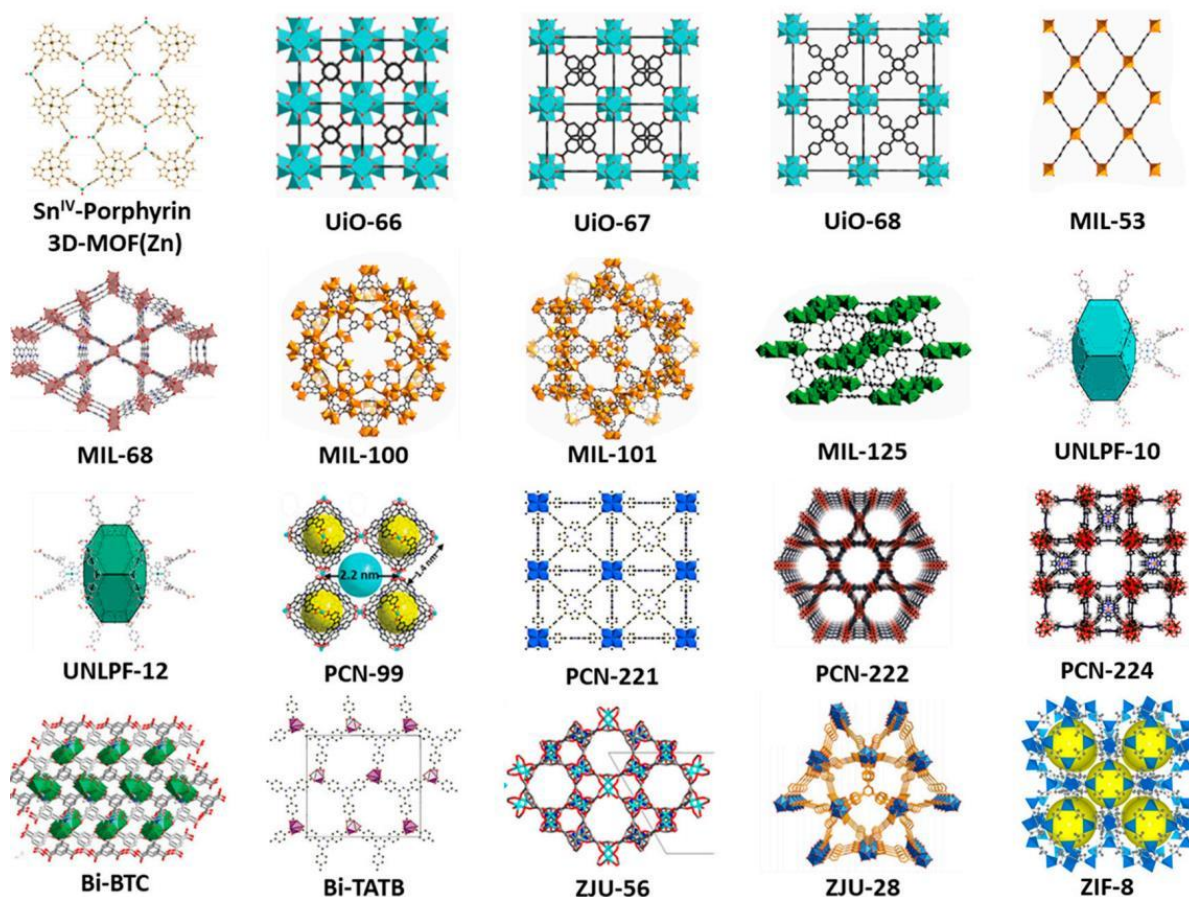
Após a descoberta da porosidade permanente nas MOF mencionadas, tornou-se cada vez maior o interesse na síntese de novas estruturas estáveis, com elevada área superficial e propriedades ajustáveis (por meio da combinação entre diferentes SBU e ligantes orgânicos), atingindo em 2013, o número de 20.000 MOF relatadas (Furukawa et al., 2023). Em 2021, o banco de dados de estruturas cristalinas CCDC (do inglês, *Cambridge Crystallographic Data Centre*) reportou que mais de 90.000 MOF já foram sintetizadas e cerca de 500 mil estruturas preditas (CCDC, 2021).

A busca pela maior estabilidade química e térmica em MOF resultou na síntese uma variedade de estruturas baseadas em SBU contendo metais de elevado estado de oxidação, tais como Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} . A utilização destes cátions é uma estratégia poderosa para aumentar a força da ligação cátion-ligante orgânico, sendo caracterizada por uma interação do tipo ácido-base de Lewis e, assim, origina estruturas mais estáveis em relação à MOF contendo M^{II} (Li et al., 2016).

De fato, cálculos baseados em mecânica quântica foram realizados para avaliar a ligação metal-ligante para metais di- e trivalentes. Os resultados mostraram que a força da ligação Zn–O na MOF-5 é estimada em 365 kJ mol^{-1} , enquanto a força da ligação Al–O na MIL-53-(Al) é cerca de 520 kJ mol^{-1} . A estabilidade em água também foi estudada e os valores de energia encontrados foram 50 kJ mol^{-1} para a MOF-5 e 180 kJ mol^{-1} para MIL-53-(Al) (Mouchaham, 2018).

As MOF podem ser preparadas por diferentes abordagens, como síntese solvotérmica, mecanoquímica, assistida por micro-ondas, eletroquímica, ionotérmico e sonoquímica (YUSUF et al., 2022). A figura 3 ilustra algumas redes metalorgânicas reportadas na literatura, as quais são construídas pela variedade de combinações existentes entre os nós ou aglomerados metálicos e ligantes orgânicos, formando cavidades de formatos e tamanhos diversos.

Figura 3 – Exemplos de estruturas cristalinas de MOF



Fonte: López-Magano et al., 2020.

1.2 APLICAÇÕES DE REDES METALORGÂNICAS

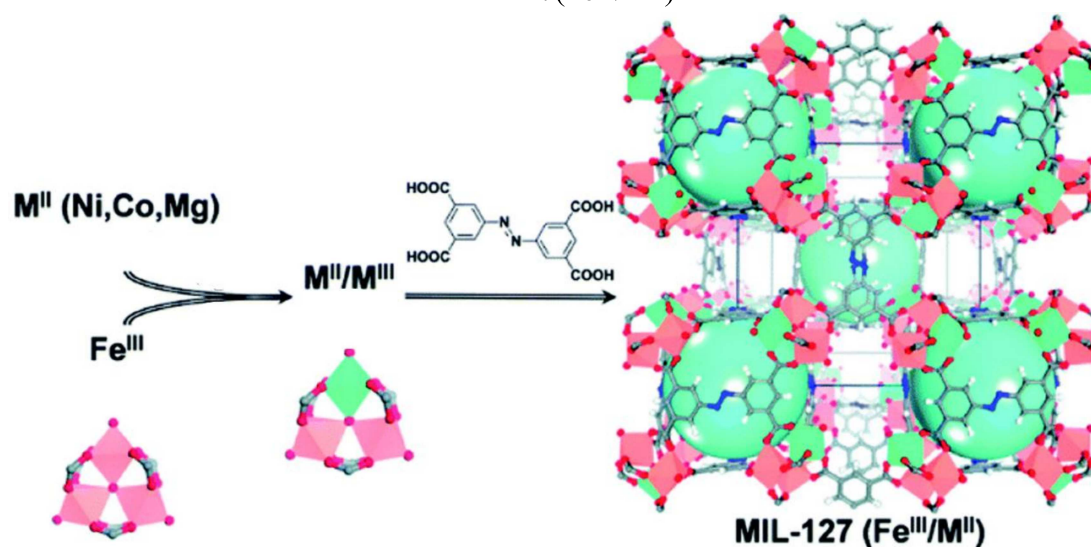
Desde sua descoberta, as MOF demonstram ser uma plataforma versátil para várias aplicações que vão desde o armazenamento e separação de gás (Zhou, 2014), os quais aproveitam as cavidades inerentes e seu volume de poro, até aplicações eletrônicas (dispositivos elétricos ou eletroquímicos)

(Dologopolova, 2017), que requerem um controle preciso de sua estrutura eletrônica (Sun, 2016). Além destas funções, a exploração de seu potencial se concentrou principalmente na catálise (Dhakshinamoorthy, 2016), luminescência (Chen, 2016) e como carreadores de fármacos (Mandal, 2017).

1.2.1 Dopagem de metais em redes metalorgânicas

A natureza química para a formação de MOF com SBU contendo apenas um tipo de cátion metálico (homometálica), já é bem estabelecida. A modificação na composição da SBU de uma MOF envolve frequentemente a substituição completa do cátion por outro, formando séries isoreticulares, tal como a MIL-53-(Al, Fe ou Cr) (Hamon, 2009). Um processo mais seletivo, envolveria a substituição parcial dos cátions da SBU por uma segunda espécie metálica, levando à formação de uma estrutura heterometálica. Deste modo, os metais estariam ordenados em sítios específicos da SBU (Silville et al., 2015), como exemplificado na figura 4 para a MIL-127(Fe^{III}/M^{II}) (Wongsakulphasatch et al., 2015).

Figura 4 – Representação esquemática da abordagem de MOF heterometálica para obtenção da MIL-127(Fe^{III}/M^{II})



Fonte: Adaptado de Wongsakulphasatch et al., 2015.

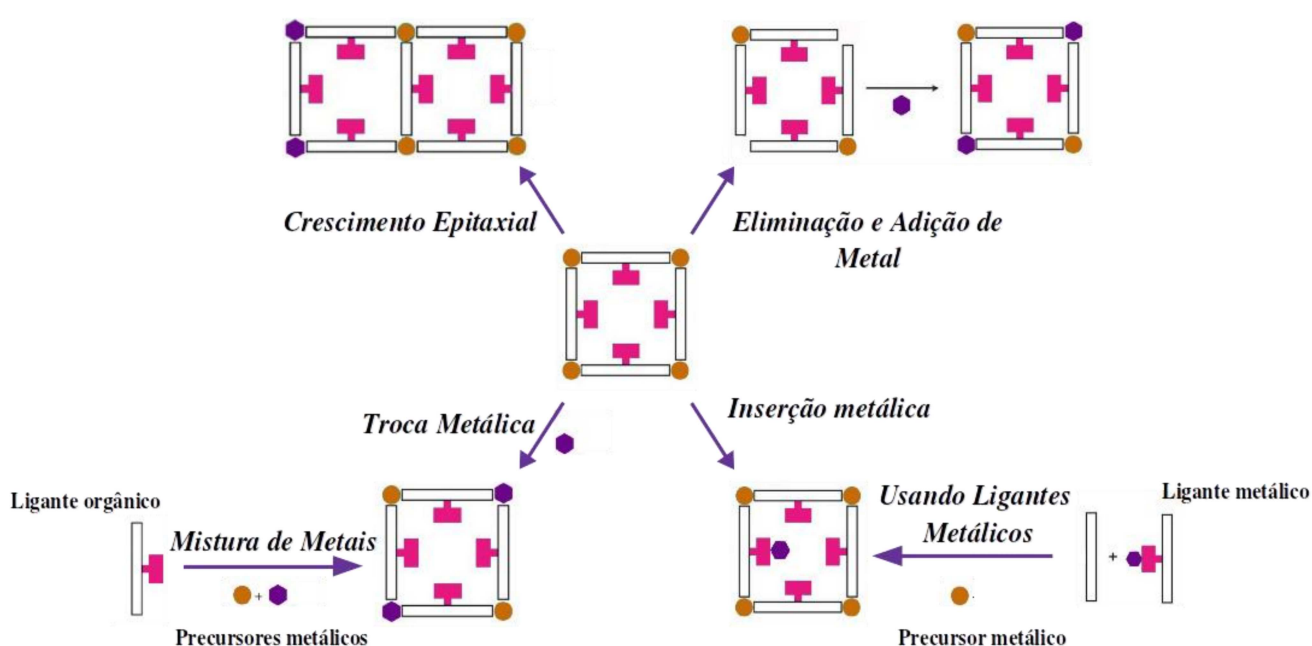
Legenda de cores dos átomos: Fe em rosa, M^{II}/M^{III} em verde, C em cinza, N em azul, O em vermelho e H em branco.

Masoomi utiliza o termo “heterometálica” para denominar a presença de diferentes tipos de SBU e/ou funcionalidades adquirida por meio de ligações covalentes, dentro da estrutura cristalina periódica da MOF. O autor também considera a formação de possíveis defeitos estruturais (vacância), íons de múltiplos metais e variação no tamanho de seus poros (micro, meso e macro) (Masoomi, 2019). Das et al. usaram a definição de MOF com mistura de metal (ou MM-MOF, do inglês *mixed-metal MOF*) para classificar todas as MOF que possuem mais de dois tipos de metais em qualquer parte de sua estrutura

(SBU ou imobilização de íons metálicos, nanopartículas metálicas, complexos metálicos ou organometálicos) (Das, 2011).

A síntese de MM-MOF pode ser realizada pelo método de síntese direta ou por meio da troca iônica pós-sintética. Neste último, a MOF homometálica é imersa em uma solução concentrada de um íon metálico diferente, mas compatível (Abednatanzi et al., 2019). A figura 5 esquematiza um resumo de ambas as estratégias de síntese, mostrando a versatilidade dos precursores metálicos e ligante orgânicos para a produção de MM-MOF.

Figura 5 – Esquema representativo para a construção de MM-MOF utilizando método de síntese em única etapa e troca pós-sintética a partir da MOF homometálica



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

As MM-MOF podem ser formadas por metais de mesmo estado de oxidação, mas também por metais de estados de oxidação diferentes. No último caso, a substituição de um íon por um de menor valência resultará em um déficit de carga, qual deverá ser balanceada para que a troca ou inserção do cátion seja efetiva. Adicionalmente, a diferença no tamanho do raio iônico dos cátions também desempenha um papel importante, uma vez que podem influenciar na preferência de coordenação dos ânions (Abednatanzi et al., 2019).

A caracterização desses materiais envolve a combinação de várias técnicas que possam indicar se a estrutura cristalina desejada foi realmente obtida. Para uma interpretação significativa dos efeitos da mistura de metais nas propriedades das MOF, as técnicas de caracterização devem ser capazes de fornecer respostas sobre a concentração global, o ambiente local, o estado de oxidação e a distribuição

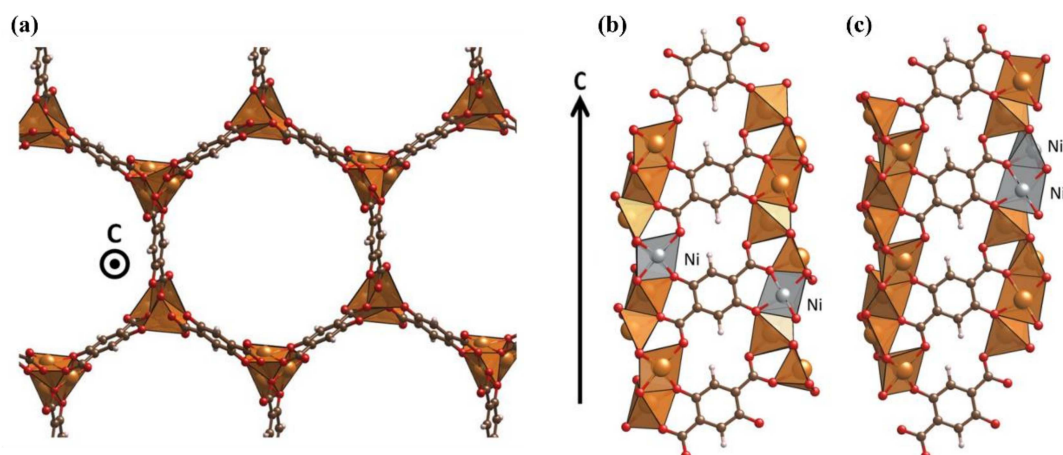
dos metais que foram incorporados à nova estrutura. Para se obter respostas mais diretas, as seguintes técnicas de caracterização físico-química são empregadas: análises elementares, experimentos de difração, espectroscopia e microscopia (Howarth et al., 2017).

Em termos da aplicabilidade, as MM-MOF apresentam um vasto espectro de oportunidades e modulações de suas propriedades. A presença de dois ou mais metais, podem provocar efeitos sinérgicos. Consequentemente, as MM-MOF podem demonstrar melhor desempenho, quando comparadas à MOF homometálicas. Em particular, a incorporação de metais mistos tem sido amplamente explorada para ajustar as propriedades eletrônicas de MOF em aplicações como condutores eletrônicos (Park et al., 2018), detectores (Zhu et al., 2022), fotoeletrônica (JabarI e Mohajer, 2022) e eletro/fotocatálise (Sanati et al., 2022; Gu et al., 2022), dentre outras finalidades (Ji et al., 2020; Xiao et al., 2022; García et al., 2022).

Paralelamente aos trabalhos experimentais (Lu et al., 2021; Chen et al., 2021; Chen et al., 2022; Sirijaraensre, 2022; Iqbal et al., 2022; Geng et al., 2022), os estudos computacionais têm sido explorados para obter uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas dessas MM-MOF e da ação sinérgica dos dois centros metálicos localizados próximos um do outro (Wang et al., 2023; TANG et al., 2022). Dessa forma, os cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (ou DFT, do inglês *Density Functional Theory*) já foram empregados para a análise da estrutura eletrônica de materiais dopados e alguns exemplos recentes mostram a potencialidade desta ferramenta computacional (Muthukrishnan et al., 2023; IBRAHIM et al., 2020; Méndez-Galvan et al., 2021; Idrissi et al., 2021).

Combinando cálculos DFT e caracterizações experimentais, Howe et al. revelaram que MOF-74 de metais mistos, Mg–Ni–MOF-74 e Mg–Cd–MOF-74, são termodinamicamente favoráveis. Os autores observaram que metais tendem a ser distribuídos aleatoriamente em vez de formar “dímeros” (Figura 6). Além disso, propuseram que a dopagem metálica é uma estratégia confiável para aumentar a estabilidade de MOF em relação na presença de água ou outras espécies químicas, fortalecendo a ligação metal-ligante (Howe et al., 2017).

Figura 6 – Estrutura da Mg-MOF-74 ao longo da direção dos poros hexagonais; (b) Fragmento da Mg–Ni–MOF-74 destacando o arranjo “disperso” dos átomos de Ni e (c) Fragmento da Mg–Ni–MOF-74 destacando a formação de “dímeros” de átomos de Ni

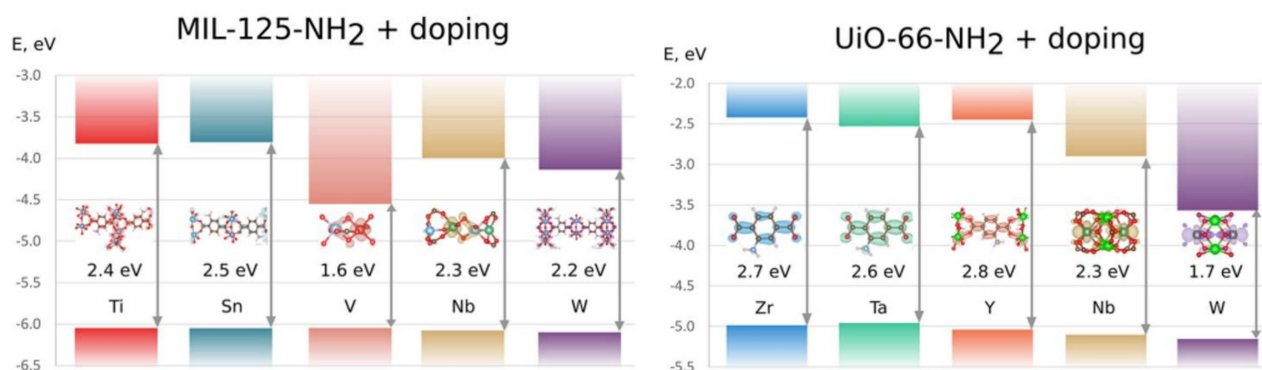


Fonte: Adaptado de Howe et al., 2017.

Legenda de cores dos átomos: Mg em laranja, Ni em cinza, C em marrom, O em vermelho e H em branco.

Syzgantseva et al. (Syzgantseva et al., 2019) relataram cálculos DFT para avaliar o impacto da dopagem de metal no alinhamento das bandas de condução e valência para as MOF MIL-125(Ti)-NH₂ e UiO-66(Zr)-NH₂ (figura 7). Para esse estudo a dopagem tem como objetivo principal a modulação das propriedades eletrônicas dessas duas MOF para aplicações fotovoltaicas, como sensores e fotocatalíticas. Neste trabalho, os autores examinaram uma ampla gama de dopagem de metal para identificar as MOF que apresentam um gap de banda desejável e uma separação efetiva de carga. As simulações foram validadas experimentalmente para UiO-66-NH₂(Zr/Nb) e MIL-125-NH₂(Ti/V).

Figura 7 – Alinhamento de bandas nas MOF MIL-125-NH₂ e UiO-66-NH₂ dopadas



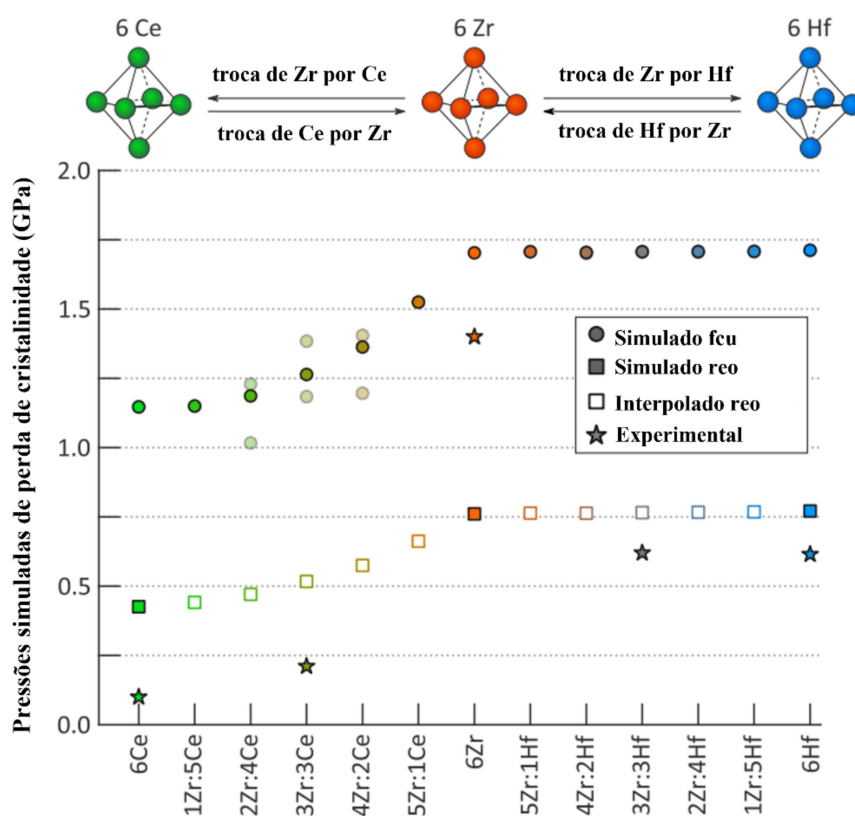
Fonte: Adaptado de Syzgantseva et al., 2019.

Nota: As estruturas de bandas identificadas com Ti e Zr correspondem aos sistemas não dopados. As concentrações de dopantes na MIL-125-NH₂ são: 4:16 para Sn, Nb e W e, 2:16 para V. As concentrações de dopantes na UiO-66-NH₂ são: 4:24 para Y, 6:24 para Ta e Nb, e 2:24 para W.

Outros trabalhos teóricos utilizando a mistura de metais na UiO-66 também previram a possibilidade de aumentar a atividade fotocatalítica desses materiais para a fotólise da água através da preparação de estruturas heterometálicas contendo Zr, Ce ou Ti na SUB da MOF (WU et al., 2018; WU et al., 2019). A dopagem desses metais atua no mecanismo de transferência de carga ligante-metal fotoinduzida promovendo uma resposta à luz visível.

Rogge e colaboradores (Rogge et al., 2020) descreveram a estabilidade mecânica das MOF homometálicas (UiO-66(Zr), UiO-66(Ce) e UiO-66(Hf)) e heterometálicas (UiO-66(Zr/Ce) e UiO-66(Zr/Hf)), combinando dados experimentos e simulações moleculares. Verificou-se que a estabilidade mecânica intrínseca da estrutura bimetalica contendo Zr e Ce diminui, de forma não linear com a incorporação de cério, enquanto para a UiO-66(Zr/Hf) nota-se a mesma estabilidade mecânica em qualquer proporção Zr:Hf, conforme mostra a figura 8.

Figura 8 – Pressões simuladas de perda de cristalinidade à 300 K para todos os sistemas da UiO-66 estudados



Fonte: Adaptado de ROGGE et al., 2020.

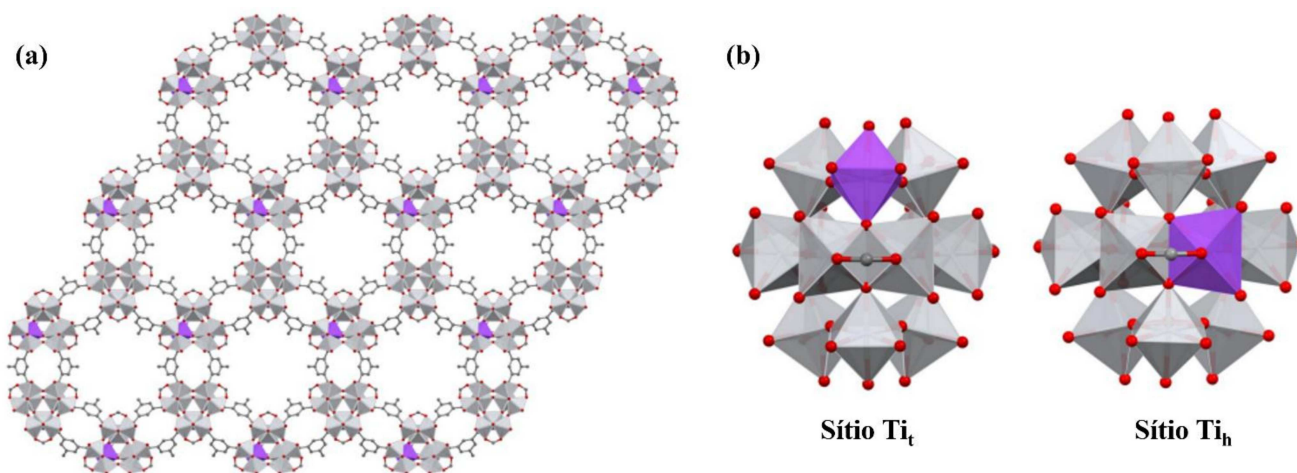
Nota: As topologias originais (fcu) são identificadas por círculos e as topologias com defeitos (reo) são identificadas pelos quadrados.

Dentre o universo de propriedades a serem exploradas pela dopagem em MOF, a modulação do *gap* de energia (até modificar sua natureza, *gap* direto ou indireto) e a criação de novos sítios

ativos (especialmente sítios de Brønsted) tornam esses materiais atrativos para as áreas de catálise e fotocatálise. Dessa forma, este trabalho utiliza os cálculos DFT para a investigação sistemática das estruturas da MOF MIP-177 dopada com os metais Zr^{IV} , Ru^{IV} , Ru^{III} e Fe^{III} , bem como, a avaliação da incorporação desses metais propriedades eletrônicas. A MIP-177(Ti) em sua forma de baixa temperatura, denominada como MIP-177(Ti)-LT, tem sido intensamente estudada para diferentes aplicações potenciais devido à sua grande área de superfície, alta porosidade, alta robustez química e térmica e por suas atraentes propriedades físicas/eletrônicas (Soares et al., 2019; Pinto et al., 2020). Assim como outras MOF à base de Ti, a MIP-177(Ti) exibe uma resposta fotocondutora promissora (Wang et al., 2018).

A MIP-177(Ti) é composta por oxo-aglomerados de $Ti_{12}O_{15}$ conectados por ligantes mdip ($mdip = 3,3',5,5'$ tetracarboxidifenilmetano) e formiato, delimitando estrutura com grandes canais hexagonais e janelas retangulares estreitas com 1,1 e 0,3 nm de diâmetro livre, respectivamente ao longo do eixo c e do plano $a-b$ (figura 9a). A SBU consiste em um hexâmero cíclico central de Ti octaédrico, coberto acima e abaixo por trimeros de Ti octaédrico (figura 9b).

Figura 9 – (a) Ilustração da estrutura cristalina da MIP-177(Ti) dopada com metais de transição M ($M = Zr^{IV}$, Ru^{IV} , Ru^{III} ou Fe^{III}), exibindo canais hexagonais ao longo do eixo c e (b) A SBU composta por $Ti_{11}MO_{15}$, com o metal dopante ocupando as posições do sítio de Ti_t e Ti_h



Fonte: Adaptado de Lima et al., 2023.

Nota: Dentre as 24 posições possíveis para a substituição de Ti por M na célula unitária convencional da MIP-177, sítio de Ti octaédrico localizado no trímere é identificado como Ti_t e o sítio de Ti octaédrico presente no hexâmero cíclico é rotulado como Ti_h . Todos os átomos de hidrogênio são omitidos para maior clareza. Legenda de cores dos átomos: Ti em cinza, M em roxo, C em cinza escuro e O em vermelho.

Recentemente, a MIP-177 dopada com Fe e Sn foi foram obtidas por síntese direta, conforme demonstrado por Wang et al. (Wang et al., 2018) e Murillo et al. (Murillo et al., 2019), respectivamente, em que o metal incorporado ocupa a mesma posição cristalográfica que do átomo de Ti. A MIP-177 dopado com Fe exibe uma melhora na condutividade elétrica (373 K) em quatro

vezes maior quando comparada à MIP-177(Ti) original (Wang et al., 2018). Verificou-se que a dopagem com Sn também é capaz de melhorar o rendimento da produção catalítica de metil-lactato a partir de açúcares, tais como a glicose e sacarose (Murillo et al., 2019). Dessa forma, a dopagem de metais na MIP-177(Ti) demonstrou ser eficaz para ajustar suas propriedades relacionadas à sua estrutura eletrônica, embora nenhum estudo teórico tenha sido realizado para entender tais observações experimentais. Portanto, este trabalho visa ser pioneiro ao identificar as configurações mais estáveis da mistura de metais na MIP-177(Ti/M) e avaliar o impacto da incorporação dos metais de transição nas propriedades eletrônicas, distribuições de carga, bem como o *gap* da energia de banda.

1.2.2 Aplicação de redes metalorgânicas em adsorção molecular

O gás natural é composto principalmente, por uma mistura de hidrocarbonetos leves que permanecem no estado gasoso em condições de temperatura e pressão ambiente. Sua composição depende da região em que é extraído e pode apresentar baixos teores de contaminantes como CO₂ e H₂S (sulfeto de hidrogênio) (Kidnay, 2011; Sánchez-González et al., 2018). Logo, a exploração efetiva do CH₄ no gás natural, requer a eliminação ou redução destes contaminantes para níveis adequados de segurança requeridos para o transporte, armazenamento e uso posterior do combustível. Para isto, as plantas de processamento de gás natural são projetadas para a remoção dos gases CO₂ e H₂S (gases ácidos) e substâncias condensáveis (Talavera, 2002).

Além do H₂S, outros contaminantes sulfurados estão presentes na composição do gás ácido. Os principais, com suas respectivas faixas de concentração são: H₂S (100 a 500 ppm), COS (1 a 20 ppm), metanotiol (1 a 10 ppm), etanotiol (1 a 50 ppm), dimetil-sulfeto (1 a 10 ppm), 2-propanotiol (1 a 10 ppm), 1-propanotiol (1 a 5 ppm), etil-metil-sulfeto (1 a 20 ppm), dietil-sulfeto (1 a 10 ppm), etil-metil-dissulfeto (1 a 5 ppm) e dietil-dissulfeto (1 a 5 ppm). Os procedimentos para a remoção do gás ácido são complexos e realizados em múltiplos estágios, os quais envolvem a utilização de aminas, carbonato e solventes físicos. A técnica mais convencional é a depuração de amina. Este processo consiste em colocar o gás ácido em contato com uma solução aquosa de amina ou misturas delas (Rochelle, 2009). Pode-se realizar a remoção seletiva de H₂S com a finalidade de convertê-lo em enxofre, de duas maneiras: através do emprego de peneiras moleculares em baixas pressões, ou de soluções de aminas, para quantidades maiores do gás (Maddox, 1998). A literatura reporta diversos exemplos de materiais que podem ser utilizados como peneiras moleculares, tais como: os materiais porosos, zeólitas e carbono ativado ou membranas de separação, como polímeros e cerâmicas (Zárate et al., 2019).

Geralmente, o procedimento tecnológico utilizado na remoção de H₂S é realizado com adsorvente à base de carvão ativado. Contudo, o carvão ativado possui baixa seletividade e pode interagir fortemente com determinadas substâncias, ficando propenso a uma rápida desativação (Liu et al., 2015; Yang et al., 2002). Alternativamente, o material híbrido de TiO₂/zeólita foi testado e mostrou que sua regeneração em solução básica é possível, entretanto, apresenta capacidade de adsorção de H₂S inferior ao carvão ativado (0,13 mol g⁻¹ e 6,18 mmol g⁻¹) (Zárate et al., 2019).

É concebível que a separação dos compostos sulfurados presentes no gás ácido, seja realizado por uma abordagem eficiente e viável economicamente. Por isso, o desenvolvimento de materiais como adsorventes destes contaminantes e que atendam todos os requisitos mencionados, é altamente desejável. Assim, no âmbito da indústria de petróleo e petroquímica, os materiais de separação que desempenham multifuncionalidade são valiosos, pois conferem eficiência energética nas operações, simplificando os esquemas complexos implementados atualmente.

No esforço contínuo por materiais que apresentem tais características, as redes metalorgânicas mostram-se candidatas ideais como adsorventes para remoção de contaminantes sulfurados (Vellingiri, 2016; Deng et al., 2018). As MOF são estruturas cristalinas porosas, com alta capacidade de modulação do tamanho/formato de seus poros, possibilitando uma captura seletiva e/ou separação de poluentes gasosos específicos, através da funcionalização química de seus poros (JAMES, 2003; Rowell, 2004; Barea et al., 2014; Li et al., 2018).

Pesquisas recentes, reportam as MOF como materiais promissores para a remoção sistemática e efetiva de H₂S e COS (Barea et al., 2014), etanotiol (CH₃CH₂SH) (Hamon et al., 2009) e dimetil-sulfeto (CH₃SCH₃) (Pettit, 2010). Apesar do grande número de MOF já sintetizadas, a grande maioria sofreu decomposição após adsorção por H₂S, decorrente da existência de uma forte interação hóspede-hospedeiro (fisissorção ou quimissorção). A baixa estabilidade na presença de H₂S, mostra que estes materiais também podem ser propensos à hidrólise. Apenas um número limitado de MOF demonstrou estabilidade na adsorção de H₂S, mantendo sua integridade estrutural (Belmabkhout et al., 2017).

Hamon e colaboradores, realizaram um estudo comparativo da adsorção de H₂S para as seguintes MOF: MIL-53-(Al, Cr, Fe), MIL-47-(V), MIL-100(Cr) e MIL-101-(Cr). Os autores reportaram que a adsorção de H₂S é um processo parcialmente irreversível para MIL-100 e MIL-101, podendo ser ocasionado pela destruição parcial de sua estrutura ou por causa das fortes interações hóspede-hospedeiro. Por outro lado, as MOF que possuem menores tamanhos de poros, MIL-47(V) e MIL-53(Al, Cr), exibiram uma capacidade de adsorção reversível para H₂S. Portanto, os autores concluíram que a escolha do metal é determinante para a formação de MOF estáveis e com capacidade de adsorção e dessorção de H₂S (Hamon et al., 2009).

No trabalho desenvolvido por Chen e colaboradores (Chen et al., 2015) quatro MOF (UiO-66(Zr), MIL-53(Al), Cu-BTC e ZIF-8) e três zeólitas comercialmente vendidas como adsorventes

(NaY, Beta e ZSM-5) foram testadas para adsorção seletiva de t-butilmercaptano (TBM), na concentração de 60 ppm, em presença de CH₄ e traços de impurezas. Os materiais UiO-66(Zr), MIL-53-(Al) e NaY apresentaram os melhores resultados. A Cu-BTC apresenta a maior captação de TBM e é seletiva frente ao CH₄, todavia neste caso ocorre um processo de quimissorção que leva a sua degradação, o que limita seu uso. A segunda maior capacidade de armazenamento é da MIL-53-(Al) que também é seletiva para TBM frente a metano e impurezas, mas apresenta perda de cerca de 5% de sua capacidade inicial a cada ciclo subsequente após o primeiro, devido às mudanças em sua estrutura cristalina. Os materiais UiO-66(Zr) e NaY apresentaram capacidades semelhantes de adsorção de TBM, porém a UiO-66(Zr) é significativamente mais seletiva em relação ao TBM do que a NaY, o que a torna um composto promissor para aplicações práticas envolvendo o gás natural em nível de gasoduto, que conterà água e outros traços de impurezas que competiriam com a adsorção de TBM.

Os estudos teóricos também têm sido uma importante ferramenta na aplicação industrial das MOF, pois são capazes de fornecer suporte na predição de propriedades e no detalhamento de condições físico-químicas e operacionais, principalmente em processos envolvendo estocagem e separação de moléculas. Isso é importante, visto que os principais mecanismos das interações hóspede-hospedeiro podem ser completamente elucidados. As interações podem ser de diferentes naturezas (interações ácido-base, forças de van der Waals, formação de ligações coordenadas, ligações de hidrogênio e interações π) (Ahmed e Jhung, 2016) e ocorrem entre as moléculas e os sítios disponíveis na MOF, seja no centro metálico ou nos ligantes orgânicos (Van De Voorde et al., 2014).

Dessa forma, Liu e colaboradores (Liu et al., 2017) reportaram o estudo baseado na teoria do funcional da densidade (DFT), dinâmica molecular e experimentos de separação dinâmica, com o intuito de avaliar o desempenho de onze MOF para a captura seletiva de H₂S em condições similares às encontradas em processos de purificação do gás de síntese (mistura de H₂/CO/CO₂ e traços de H₂S). A junção dos testes experimentais e das simulações moleculares possibilitou que os materiais investigados fossem classificados em famílias de acordo com os diferentes mecanismos de adsorção (fisissorção ou quimissorção). A análise do desempenho levou em conta três critérios: capacidade de captação de H₂S, possibilidade de reuso após a dessorção dos contaminantes e seletividade. Dentre as MOF que se mostraram seletivas a H₂S, aquelas que interagiram por fisissorção com as moléculas e conseqüentemente, apresentam melhor capacidade de regeneração foram: MOF-74(Mg), MIL-101(Cr) e UiO-66(Zr).

O presente trabalho tem como objetivo a avaliação de MOF como adsorventes seletivos de compostos contendo enxofre presente nas unidades de tratamento com aminas ativadas, U-303 e U-304, no Terminal Cabiúnas (UTGCab). Este projeto de cooperação com o Centro de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes) busca soluções eficientes

para a remoção desses compostos com o intuito de atender as exigências cada vez mais restritivas dos órgãos de regulamentação ambiental, garantir o bem-estar e a saúde ocupacional dos operários e das comunidades vizinhas.

Considerando o número extremamente elevado de MOF já reportadas, uma metodologia de seleção foi estabelecida para que a busca pelas melhores candidatas pudesse ser otimizada. Os critérios definidos foram baseados nas propriedades físico-químicas das moléculas alvo, nas condições de trabalho existentes nas saídas das unidades de tratamento U-303 e U-304 e na autonomia requerida para o leito.

Inicialmente, estabeleceu-se que a MOF deveria ser estável em presença de água e em pH ácido, condições existentes nas correntes de gás ácido. A estabilidade frente a estes parâmetros é um fator limitante característico de muitas redes metalorgânicas, por isso esses critérios foram primeiramente avaliados. Além disso, a escolha das MOF também contemplou a capacidade de regenerabilidade e facilidade de síntese e/ou disponibilidade comercial, visando a incorporação destes materiais no uso industrial. As MOF selecionadas para este estudo foram determinadas quanto à estabilidade e capacidade de adsorção, foram: MOF-74(Mg), UiO-66(Zr), UiO-66(Zr)-NO₂, MIL-53-(Al)-TDC e MIL-125(Ti).

2 OBJETIVOS

2.1 MODULAÇÃO DO *GAP* DE BANDA DA MOF MIP-177 POR DOPAGEM DE METAIS DE TRANSIÇÃO

A investigação sistemática da dopagem dos metais de transição Zr^{IV} , Ru^{IV} , Ru^{III} e Fe^{III} foi simulada por meio da substituição de um átomo de Ti^{IV} no *oxo-cluster* da MOF MIP-177(Ti). As configurações mais estáveis de cada sistema foi determinada a partir da diferença de energia eletrônica total. O impacto da dopagem na estrutura geométrica foi avaliado, bem como, a influência dos metais de transição nas propriedades eletrônicas e energia de *gap*.

2.2 INVESTIGAÇÃO DE ADSORÇÃO MOLECULAR EM MOF COMO ADSORVENTES SELETIVOS

A partir dos dados da literatura, as MOF MOF-74(Mg), MOF-74(Mg) ativada, MIL-125(Ti), UiO-66(Zr), UiO-NO₂-66(Zr) e MIL-53-TDC(Al) foram selecionadas e avaliadas quanto à capacidade de adsorção de gases contendo enxofre (H₂S, COS, dimetil-dissulfeto, etanotiol, 2-propanotiol) na presença de H₂O e CO₂, em unidades de gás ácido. Para tal estudo, foram realizadas a adsorção individual dessas moléculas em cada MOF citada e avaliadas a interação MOF:molécula.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A Teoria do Funcional da Densidade (ou DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é uma abordagem eficaz para determinar soluções para a equação fundamental que descreve o comportamento de átomos e moléculas, equação de Schrödinger (Hohenberg e Kohn, 1964; Kohn e Sham, 1965). A aplicação dessa teoria foi iniciada por um pequeno número de físicos e químicos. Após a contribuição cientista Kohn, laureado com o Prêmio Nobel de Química de 1998 (Kohn, 1999), a DFT passou a ser uma ferramenta aplicada em diversas áreas da pesquisa científica, especificamente na química moderna e ciência dos materiais (Borlido et al., 2020; SIM et al., 2022).

3.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A física do estado sólido consiste na aplicação da teoria quântica para um sistema de muitos corpos (núcleos e elétrons), em que suas propriedades são provenientes das interações existentes entre todas as partículas que o compõe. As interações podem ser determinadas pela solução da equação de Schrödinger independente do tempo. Então, para um sistema constituído por N núcleos e N_e elétrons, a equação pode ser expressa da seguinte forma:

$$\hat{H} | \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \rangle = E | \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \rangle \quad (1)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano total não relativístico, $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ é a autofunção do sistema com autovalor dado por E . Os termos \vec{r}_i e \vec{R}_j correspondem às coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente. O operador Hamiltoniano de um sistema contendo N núcleos e N_e elétrons é representado explicitamente, em unidades atômicas, e é dado por (Capelle, 2002):

$$\hat{H} = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_{k=j+1}^N \frac{e^2 Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^{N_e} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_{l=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} \quad (2)$$

Na equação (2), o primeiro e o segundo termo se referem à energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente. Os três últimos termos descrevem a interação coulombiana núcleo-núcleo, elétron-núcleo e elétron-elétron, nesta ordem. Neste caso, a equação de Schrödinger não possui uma solução analítica devido aos inúmeros acoplamentos elétrons-elétrons existentes no sistema e, portanto, faz-se necessário a separação das coordenadas dos vários termos da energia potencial.

Dessa forma, a primeira aproximação a ser considerada foi a aproximação de Born-Oppenheimer, conhecida também como aproximação adiabática, a qual é formulada a partir da seguinte sentença:

A razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham as rápidas mudanças na trajetória dos elétrons e podem ser considerados fixos (Szabo e Ostlund, 1996).

Em outras palavras, a aproximação de Born-Oppenheimer propõe o desacoplamento das coordenadas nucleares e eletrônicas a partir de parametrizações na função de onda (Born, 1927). Consequentemente, o cálculo é feito em cima de posições fixas dos núcleos e os elétrons se movimentam por um campo elétrico constante, representado por:

$$\hat{H}(\vec{R}_j, \vec{r}_i) | \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \rangle = E(\vec{R}_j) | \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \rangle \quad (3)$$

em que a coordenada \vec{R}_j não é mais uma variável de energia e do operador Hamiltoniano e sim, um parâmetro. Desse modo, o autovetor da equação (3) é descrito explicitamente pela coordenada eletrônica e parametrizado pela coordenada nuclear. A configuração de equilíbrio, à temperatura de 0 K, pode ser determinada minimizando a energia total do sistema, que por sua vez, pode ser alcançada pela soma da energia eletrônica e da energia potencial da repulsão núcleo-núcleo. Nota-se que o termo cinético correspondente aos núcleos é ignorado nessa etapa. Entretanto, os graus de liberdade translacionais e rotacionais (para moléculas), e vibracionais podem ser computados posteriormente, devido ao desacoplamento adotado para as coordenadas.

A partir da minimização da energia, pode-se encontrar a configuração atômica e este procedimento é conhecido como otimização estrutural ou relaxação. Essa ferramenta possibilita o mapeamento da hipersuperfície de energia potencial, identificando nela um mínimo local (ou global) para o sistema de estudo.

3.2 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

A aproximação de Born-Oppenheimer permitiu que um problema quântico de muitos corpos se tornasse simplificado, por meio do desacoplamento das variáveis referentes aos núcleos e elétrons. Porém, a solução exata do Hamiltoniano eletrônico ainda é impraticável para sistemas polieletrônicos, visto que o termo de interação elétron-elétron acopla as variáveis eletrônicas. Mais uma vez, faz-se necessário a introdução de novas aproximações com o objetivo de viabilizar o tratamento dos problemas que envolvem muitos elétrons. Para a realização deste trabalho, as interações eletrônicas serão tratadas conforme a DFT.

A simulação da estrutura eletrônica pode ser compreendida como o resultado dos estados estacionários de todos os elétrons a um nível tão próximo da realidade quanto possível. Isso fez com que a DFT se tornasse uma ferramenta muito promissora para os cálculos que envolvam sistemas interagentes, possibilitando o tratamento de estruturas com muitos átomos. Neste caso, a energia total e os outros observáveis passam a ser tratados como um funcional da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$. Logo, a densidade

eletrônica depende somente de três variáveis, as coordenadas espaciais de cada ponto, $x, y, z(\vec{r})$, como descrita a seguir:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (4)$$

Na equação (4), o vetor \vec{r} não representa um conjunto de N variáveis explicitamente e sim, três coordenadas cartesianas. A probabilidade de encontrar um elétron na posição \vec{r} é independente da posição dos demais ($N - 1$), e a equação resulta em uma função que depende de \vec{r} . Isto implica que todas as propriedades físicas de um sistema multieletrônico podem ser considerados como funcionais da densidade eletrônica. A DFT é fundamentada por dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (Hohenberg e Kohn, 1964), sendo estes:

Teorema 1: Existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ e o potencial externo $\vec{V}_{ext}(\rho(\vec{r}))$, a menos de uma constante, para um sistema de muitos elétrons.

Conforme o teorema, a partir da densidade eletrônica, pode-se obter o potencial externo e, conseqüentemente, a função de onda eletrônica, em que todas as propriedades do sistema podem ser extraídas nesse estado. Em resumo, se a densidade eletrônica for conhecida, qualquer propriedade no estado fundamental pode ser obtida como um funcional de $\rho(\vec{r})$.

Teorema 2: A energia do estado fundamental é também um funcional único de $\rho(\vec{r})$ e atinge o valor mínimo quando $\rho(\vec{r})$ é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema.

Esse último teorema, diz que embora existam um número infinito de possíveis densidades, apenas uma (estado fundamental) consegue minimizar a energia do sistema. Ou seja, torna-se possível o uso do princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Logo, para que a energia seja minimizada, deve-se satisfazer a equação variacional:

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (5)$$

A expressão da energia como funcional da densidade é dada por:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{e-e}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}^3 \quad (6)$$

em que $T_e(\rho(\vec{r}))$ corresponde à contribuição cinética da densidade eletrônica, $V_{e-e}(\rho(\vec{r}))$ à interação elétron-elétron e o terceiro termo, refere-se ao potencial externo. Os dois primeiros termos estão relacionados a um funcional e, embora a DFT seja uma teoria exata, esse funcional continua sendo desconhecido devido à complexidade de resolver um sistema de muitos corpos.

Kohn e Sham (Kohn e Sham, 1965) propuseram um tratamento prático para a equação (6), o qual demonstra a possibilidade de mapear o sistema de elétrons interagentes por meio de um conjunto de sistemas formados por um único corpo. Esse novo sistema não interagente é chamado de auxiliar ou de referência, e apresenta uma densidade eletrônica equivalente àquela que seria determinada para

um sistema de muitos corpos. Com essa aproximação, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes. Para tal, os elétrons do sistema de referência são imersos em um potencial efetivo, o potencial de Kohn-Sham. Uma vez que este é um sistema de elétrons não interagentes, eles devem obedecer à equação de Schrödinger e a equação de Kohn-Sham. Em geral, este funcional é descrito pela soma de três elementos:

$$V_{KS}(\vec{r}) = V(\rho(\vec{r})) + V_{HT}(\rho(\vec{r}))V_{XC}(\rho(\vec{r})) \quad (7)$$

em que o primeiro elemento é dado pelo potencial externo que representa os núcleos atômicos no sistema investigado. O segundo elemento (potencial de Hartree) corresponde à interação eletrostática dos elétrons. E o último termo, representa o potencial de correlação e troca, o qual inclui todos os termos não triviais de interação e, por isso, a qualidade dos resultados obtidos está relacionada principalmente em encontrar boas aproximações para o mesmo. Uma grande variedade de técnicas e métodos dentro da DFT surgiram para representar esse termo. As aproximações mais comuns para sistemas sólidos são as aproximações de gradiente generalizado (ou GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que compreendem o gradiente de densidade (Perdew e Yue, 1986).

Com o potencial efetivo proveniente de um sistema de muitos elétrons, é possível calcular a energia do sistema a partir da solução da equação (8), a qual tem a mesma configuração da equação para partículas independentes:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{KS}(\vec{r}) \right] \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (8)$$

A equação acima é denominada de equação de Kohn-Sham e deve ser calculada de forma autoconsistente. Ou seja, o cálculo se inicia com uma densidade, depois a equação de Kohn-Sham é encontrada e diagonalizada para determinação dos autovalores e autovetores, de modo que uma nova densidade é obtida, conforme:

$$\rho_{n+1}(\vec{r}) = \beta \rho_n(\vec{r}) + (\beta + 1) \rho_{n-1}(\vec{r}) \quad (9)$$

em que β é o parâmetro de mistura que pode ser ajustado no início do cálculo. Este parâmetro implica na porcentagem da última densidade eletrônica que será adicionada à nova densidade, $\rho_{n+1}(\vec{r})$.

Para a realização dos procedimentos de otimização de estrutura, é necessário que a energia eletrônica total seja elucidada e assim, esta seja minimizada. A energia eletrônica total pode ser expressa da seguinte forma:

$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 + E_{XC}(\rho(\vec{r})) - \int (\rho(\vec{r})) V_{ext} \vec{r}^3 \quad (10)$$

em que os quatro primeiros termos do segundo membro da equação, referem-se à soma dos autoestados, interação eletrostática elétron-elétron, energia de correlação e troca, e à interação do potencial externo com os elétrons do sistema, respectivamente. A expressão exata do funcional da

energia de troca e correlação, $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$, não é conhecida. Assim, para que seja possível utilizar as equações de Kohn-Sham, é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, que é o termo de interpretação física mais difícil da DFT.

3.3 FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

Nas últimas décadas, a busca para entender e construir funcionais precisos e eficientes se tornou uma área de pesquisa ativa. Atualmente, existem várias gerações de aproximações de funcionais de troca e correlação, os quais podem ser atribuídos hierarquicamente à chamada escada de Jacob, que correlaciona o nível de teoria com o aumento de precisão e, conseqüentemente, aumento do custo computacional (Mattsson, 2002).

A primeira aproximação descrita foi a aproximação da densidade local (ou LDA, do inglês *Local Density Approximation*) (Kohn e Sham, 1965), a qual é válida para sistemas em que a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica, isto é, cada região da molécula comporta-se como um gás homogêneo de elétrons. Essa abordagem não é precisa para a maioria dos sistemas reais em que a densidade eletrônica é fortemente não homogênea. Dessa forma, os funcionais de aproximação GGA (Perdew et al., 1996), que possuem a adição de gradiente de densidade de elétrons ($\nabla\rho$), ocupam o segundo degrau da escada. Esses funcionais combinam funções separáveis de funcionais de troca e correlação (por exemplo, PBE, BP86, BLYP, PW91, rev-PBE e RPBE) (Mardirossian e Head-Gordon, 2017) e tendem a melhorar significativamente a precisão quando comparados a LDA.

Em seguida, o terceiro degrau pertence aos funcionais conhecidos como meta-GGA (TAO et al., 2003; ZHAO e TRUHLAR, 2008) e se caracterizam por apresentar a adição de densidade de energia cinética, τ . Com a inclusão adicional da energia de troca exata, calculado com o funcional de troca Hartree-Fock, obtém-se os funcionais híbridos (PBE0, HSE06 e B3LYP), ocupando o quarto degrau da escada de Jacob (Perdew e Schmidt, 2000). Também temos funcionais que vão além do quarto degrau (incluindo orbitais virtuais), exigindo assim um custo computacional ainda maior (Mardirossian e Head-Gordon, 2017; Mattsson, 2002; MANCUSO et al., 2020). Nesta tese, o funcional de troca e correlação GGA foi utilizado, pois permite uma melhor descrição de sistema com elevada densidade de carga não homogênea, como as MOF (Mancuso et al., 2020). O funcional híbrido HSE06 foi utilizado para determinar a energia de gap de banda eletrônica, pois a literatura reporta o uso de funcionais híbridos na modelagem de MOF contendo metais de transição polarizados por spin para avaliar suas características de materiais semicondutores (Janthon et al., 2014; MANCUSO et al., 2020; Rosen et al., 2022).

3.3.1 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A aproximação GGA pode ser iniciada por meio da definição do funcional de troca e correlação da densidade eletrônica, calculada a partir de um segundo funcional da própria densidade eletrônica e de seu gradiente para computar a não-homogeneidade de um sistema, conforme apresentado na equação a seguir (Capelle, 2002):

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) F_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d^3(\vec{r}) \quad (11)$$

Na equação (11), o funcional $F_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ pode ser parametrizado experimentalmente (cálculos semi-empíricos) ou pode ser tratado de forma teórica (cálculos *ab initio*). Os vários métodos GGA reportados se diferem quanto ao modo de construção da função $F_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$. Dentre os funcionais GGA mais utilizados, neste trabalho foi utilizado o PBE (Perdew et al., 1996).

3.3.2 Funcional Híbrido: Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE)

A classe de funcionais híbridos combina a DFT e o funcional de troca exata de Hartree-Fock (HF). Uma fração da parte de troca exata deve ser misturada com a parte de troca e correlação, GGA. Dessa forma, a equação simplificada para representar o funcional híbrido é dada por:

$$E_{XC}^{h\u00edbrido} = aE_X^{exata} + (1 - a)E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (12)$$

em que a é uma constante, também conhecida como parâmetro de mistura, a qual pode ser obtida teoricamente ou ajustada empiricamente (Perdew e Kurth, 2003).

Dentre os funcionais híbridos existentes, um importante funcional é o funcional híbrido Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE). O HSE considera a divisão do potencial de Coulomb ($1/r$) para troca de curto alcance (ou SR, do inglês *short-range*) de modo que estamos construindo um potencial que permite reduzir o custo computacional em sistemas (Krukau et al., 2006). Dessa forma, a energia de troca e correlação para HSE é:

$$E_{XC}^{HSE} = aE_X^{HSE,SR}(\omega) + (1 - a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}(\omega) \quad (13)$$

em que ω é conhecido como parâmetro de rastreamento e define a alcance da separação, $E_X^{PBE,SR}$ é o componente de curto alcance do funcional GGA-PBE, $E_X^{PBE,LR}$ representa o componente de longo alcance do PBE. Ambos os termos são obtidos via integração da parte da troca do PBE. $E_X^{HSE,SR}$ é a parte da troca de curto alcance do HF e E_C^{PBE} é a energia de correlação do PBE. Se $\omega = 0$, o funcional HSE se reduz ao funcional híbrido nomeado como PBE0. Se $\omega \rightarrow \infty$, HSE tende ao PBE. Usualmente, a constante de mistura a é fixada $a = 1/4$, este resultado é obtido a partir da teoria da perturbação. Quando $\omega = 0,2$ (considerado $a = 1/4$), o funcional é chamado como HSE06 (Krukau et al., 2006).

3.4 AS INTERAÇÕES DE DISPERSÃO NA DFT

As interações de dispersão ou forças de van der Waals, as quais que surgem de interações dispersivas de longo alcance, são uma característica intrínseca do resultado das correlações dinâmicas entre as distribuições flutuantes de cargas de sistemas eletrônico e que devem ser levadas em consideração na simulação de sistemas periódicos com certo grau de covalência (Grimme, 2011).

As interações de dispersão podem ser consideradas em termos da DFT, como todas as interações que não são bem descritas com o funcional de troca e correlação, expresso na equação (11). Os funcionais GGA e híbridos tendem a subestimar as forças de van der Waals que surgem de interações dispersivas de longo alcance (Grimme et al., 2010). De fato, essas forças desempenham um papel importante em sistemas como as MOF, uma vez que apresenta impacto no empacotamento cristalino e quando se avalia a adsorção de moléculas por fisissorção (Nazarian et al., 2015).

Os métodos com dispersão propostos por Stefan Grimme, DFT-D2 (Grimme, 2006) e DFT-D3 (Grimme et al., 2010) são comumente usados para computar a dispersão eletrônica pois eles fornecem uma correção empírica para explicar as interações coulômbicas de longo alcance. A contribuição das interações de dispersão é adicionada à energia eletrônica, calculada na DFT, por meio de um termo parametrizado como mostra a seguinte equação:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} - E_{dispersão} \quad (13)$$

em que E_{DFT-D} equivale à energia DFT-D2 ou DFT-D3, E_{DFT} é a energia eletrônica convergida via DFT por um determinado funcional de troca e correlação, e $E_{dispersão}$ é a contribuição das forças de dispersão.

No caso da DFT-D2, o último termo é parametrizado e leva em consideração as interações de van der Waals entre todos os átomos do sistema, sendo que, a interação entre os átomos é inversamente proporcional à distância entre eles, como mostra a equação (14) (Grimme, 2006).

$$E_{dispersão} = -s_6 \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (14)$$

em que M é o número total de átomos do sistema, C_6^{ij} se refere ao coeficiente de dispersão entre i e j , sendo computado para cada par de átomos, s_6 é um termo parametrizado e dependente do tipo de funcional DFT utilizado e R_{ij} corresponde à distância interatômica. A função de amortecimento $f_{dmp}(R_{ij})$ é expressa por:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}} \quad (15)$$

em que R_r é a soma de todos os raios de van der Waals do sistema e d é um parâmetro de

amortecimento.

Grimme também apresentou outro método refinado, conhecido por DFT-D3, o qual incorpora um termo adicional de R^{-8} na série de dispersões e ajusta o coeficiente C_6^{ij} na fórmula da combinação e na função de amortecimento. O coeficiente atômico individual, C_6^{ij} , é interpolado a partir de vários valores de referência com base em números de coordenação extraídos da estrutura molecular, em vez de ser atribuído apenas pela identidade atômica como no DFT-D2. A dispersão -D3 tem a seguinte forma (Grimme et al., 2010) e função de amortecimento:

$$E_{dispersão} = - \sum_{n=6,8} s_n \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (16)$$

$$f_{dmp}(R_{ij}) = a_1 \sqrt{\frac{C_8^{ij}}{C_6^{ij}}} + a_2 \quad (17)$$

Para os estudos de adsorções moleculares em MOF desenvolvidos nessa tese, utilizou-se a abordagem DFT-D3 para contabilizar as interações de dispersão, visto que é um método de baixo custo computacional e comumente utilizado para esses sistemas (Mancuso et al., 2020).

3.5 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM PARA SÓLIDOS PERIÓDICOS

Os elétrons independentes das equações de Kohn-Sham (Kohn e Sham, 1965) foram tratados como elétrons de Bloch e o potencial efetivo de todos os sistemas e modelos estruturais estudados, foram definidos como um potencial periódico. Os autoestados deste Hamiltoniano apresentam a forma de uma onda plana com a periodicidade da rede de Bravais e podem ser escritas segundo o teorema de Bloch.

Teorema: Para um sólido periódico, as funções de onda do Hamiltoniano de um elétron podem ser representadas na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tenha a mesma periodicidade da rede, ou seja:

$$\Phi_i^{KS}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (18)$$

em que \vec{k} é o vetor de onda da Zona de Brillouin, e $u_i(\vec{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede (ASHCROFT, 1976), a qual pode ser representada como:

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (19)$$

Como pode ser visto na equação (19), a função periódica demonstrada é expandida em um somatório infinito de vetores de onda do espaço recíproco. Em termos computacionais, o tratamento

dessa função se torna impossível e essa rede deve ser truncada por critérios de convergência. Para contornar isso, pode-se utilizar o conceito de energia de corte, a fim de truncar o somatório da equação (19).

$$E_{corte} = \frac{|\vec{G}|^2 \hbar^2}{2m} \quad (20)$$

O conceito de energia de corte é explicitamente apresentado na equação (20), demonstrando que o somatório em (19) pode ser limitado por todos os vetores \vec{G} do espaço recíproco que se encontram no interior de uma esfera de raio $|\vec{G}|$.

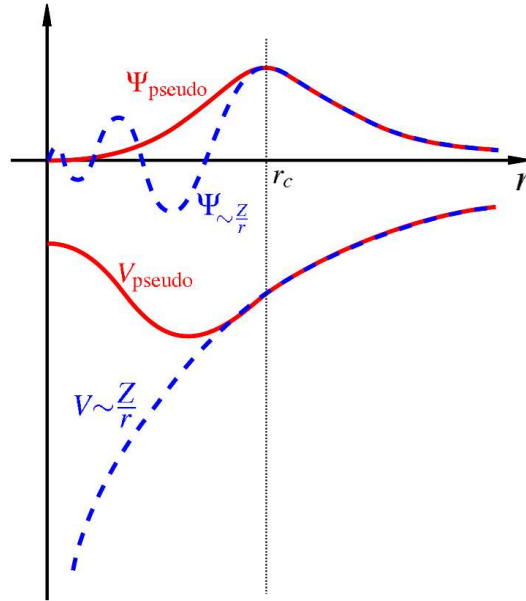
3.6 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

A aproximação do pseudopotencial se baseia no fato de que os elétrons mais internos (ou elétrons de caroço) estão fortemente ligados e não participam na formação de ligações químicas. Desse modo, as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em ambientes químicos distintos. Ao contrário, os elétrons de valência são os responsáveis pelas ligações químicas.

Pelo fato de os estados de caroço não serem significativamente perturbados pelo rearranjo eletrônico da valência nos diferentes ambientes, por aproximação, eles podem ser mantidos congelados. Nessa aproximação, o átomo constituído por todos os elétrons e o núcleo, pode ser substituído por um pseudo-átomo, composto por elétrons de valência e um caroço iônico. O caroço iônico inclui tanto o núcleo como os elétrons mais internos, mantidos nos estados atômicos. Sabe-se que as propriedades dos materiais são fortemente correlacionadas com as ligações químicas, é esperado que o congelamento dos estados do caroço afete pouco ou quase nada os resultados das propriedades utilizando esta aproximação e tornando o cálculo de estado sólido computacionalmente mais acessível (Grinberg et al., 2001).

Dessa forma, um potencial semi-local ou totalmente local representa os elétrons de caroço e a interação coulombiana elétron-íon dos elétrons de valência. Nesta aproximação, os elétrons de valência se movem em um potencial em que próximo à região do núcleo, é mais suave do que o potencial de Coulomb para todos dos elétrons. Portanto, os pseudopotenciais são construídos de modo a reproduzir as funções de onda, ψ , do elétron fora da região do núcleo (ψ_{pseudo}) definida pelo raio de corte, r_c , conforme ilustrado na figura 10 (LUPPI et al., 2008). Neste caso, deve ser cumprida a condição de ortogonalidade entre as funções de onda dos elétrons de valência em relação ao caroço (Björnson et al., 2021).

Figura 10 – Função de onda de todos os elétrons (tracejado azul e pseudofunção descrita pelo pseudopotencial (linha vermelha)



Fonte: WIKIPEDIA, 2023.

A estrutura nodal dos orbitais dos elétrons de valência é problemática, pois temos que usar mais funções de base para expandir a função ψ_v , para que se reproduza as oscilações dentro das pequenas regiões do núcleo. Ou seja, deve ser utilizada uma grande quantidade de ondas planas (\mathbf{G}) para descrever as oscilações em pequena escala. Portanto, uma solução para este problema é usar uma pseudofunção de onda para descrever os elétrons de valência. Além disso, a função $\tilde{\psi}_v$ não oscila dentro das regiões do núcleo atômico, enquanto fora das regiões do núcleo $\tilde{\psi}_v$ é idêntico a ψ_v (Kantorovich, 2004). Dessa forma, a função de onda pode ser expressa como:

$$\psi_v = \tilde{\psi}_v - \sum_c \langle \psi_c | \tilde{\psi}_v \rangle \psi_c \quad (21)$$

em que a região fora do caroço tem $\psi_c \cong 0$, então $\psi_v \cong \tilde{\psi}_v$. A ortogonalidade de ψ_v para qualquer função de onda $\psi_{c'}$ é dada por:

$$\langle \psi_{c'} | \psi_v \rangle = \langle \psi_{c'} | \tilde{\psi}_v \rangle - \sum_c \langle \psi_c | \tilde{\psi}_v \rangle \langle \psi_{c'} | \psi_c \rangle = \langle \psi_{c'} | \tilde{\psi}_v \rangle - \sum_c \langle \psi_c | \tilde{\psi}_v \rangle \delta_{cc'} = 0 \quad (22)$$

em que $\tilde{\psi}_v$ poderá ser mais suave na região do caroço. Nota-se que o somatório com subíndice c indica que a soma é realizada para todos os estados de caroço. Portanto, usando essas funções de pseudo-onda, menos ondas planas serão necessárias para o cálculo. Porém, ao considerar essa aproximação, as equações de Kohn-Sham para os elétrons do núcleo e elétrons de valência, pode ser expressa por (Kantorovich, 2004):

$$\left(\hat{F} + \hat{V}_{PS}(\epsilon_v)\right)\tilde{\psi}_v = \epsilon_v\tilde{\psi}_v \quad (23)$$

onde

$$\hat{V}_{PS}(\epsilon) = \sum_c (\epsilon - \epsilon_c)|\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (24)$$

em que é uma energia não local dependente do pseudopotencial.

A partir do resultado anterior, surgiram vários métodos para construir pseudopotenciais independentes de energia. Para tal, um pseudopotencial ideal deve ser completamente transferível, ou seja, ele reproduzirá perfeitamente o comportamento de todos os elétrons e do núcleo, em que o potencial de caroço produzirá resultados idênticos para sistemas moleculares e sólidos em vários ambientes químicos locais. Métodos capazes de gerar pseudopotenciais transferíveis e com redução de ondas planas têm sido desenvolvidos nas últimas décadas e são conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada e *ultrasoft* (Hamann et al., 1979; Kleinman e Bylander, 1982; Rappe et al., 1990; RAMER e RAPPE, 1999; VANDERBILT, 1990; Goedecker et al., 1996).

Os pseudopotenciais *ultrasoft* foram desenvolvidos por David Vanderbilt, o qual uma aproximação que diminuísse consideravelmente a base de ondas planas, tornando o custo do cálculo computacional mais acessível (VANDERBILT, 1990). Para garantir a transferibilidade do método, a construção da aproximação do pseudopotencial *ultrasoft* é mais complexa.

3.6.1. Método Projected Augmented-Wave (PAW)

O método PAW (do inglês *Projected Augmented-Wave*) foi proposto por Blöchl (Blöchl, 1994) em 1994, o qual se baseia na “partição exata” das funções de onda e permite realizar cálculos de todos os elétrons (ou AE, do inglês *all electrons*) ao invés de utilizar apenas as pseudofunções de onda dos elétrons de valência como nos pseudopotenciais descritos anteriormente. Em síntese, no método PAW é calculado a função de onda de cada elétron de valência. Além disso, o método PAW se assemelha à capacidade computacional dos pseudopotenciais *ultrasoft*, uma vez que são necessárias apenas algumas ondas planas para expandir a parte suave de toda a função de onda dos elétrons de valência (Kantorovich, 2004).

A abordagem do método PAW pode ser descrita pela equação (25), em que se considera as funções de onda de todos os elétrons de valência, ψ_n^{AE} , formadas da transformação linear de pseudofunções de onda, ψ_n^{PS} :

$$|\psi_{nk}^{AE}\rangle = |\psi_{nk}^{PS}\rangle + \sum_i (|\phi_i^{AE}\rangle - |\phi_i^{PS}\rangle) \langle p_i^{PS} | \psi_{nk}^{PS} \rangle \quad (25)$$

A equação (25) pode ser reescrita para manter a anotação utilizada para tratar a aproximação dos pseudopotenciais e conforme reportado por Blöchl (Blöchl, 1994), de modo que:

$$|\psi_{nk}\rangle = |\tilde{\psi}_{nk}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_{nk} \rangle \quad (26)$$

Note que, os pseudo-orbitais $\tilde{\psi}_{nk}$ são as quantidades variacionais e são expandidas em ondas planas como:

$$\tilde{\psi}_{nk}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_{nk} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{nk\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (27)$$

Nas regiões entre as esferas de PAW (ou também conhecidas como regiões de aumento) ao redor dos átomos, temos que:

$$\tilde{\psi}_{nk} = \psi_{nk} \quad (28)$$

Dentro das esferas, $\tilde{\psi}_{nk}$ são uma aproximação imprecisa das verdadeiras funções de onda ψ_{nk} , as quais são usadas como uma ferramenta computacional. Além disso, o método PAW implementado também utiliza a aproximação de núcleo congelado. A função de AE parcial $\phi_i^{AE} = \tilde{\phi}_i$ são soluções da equação de Schrödinger escalar-relativística esférica para um átomo de spin não polarizado em uma energia de referência ε_i na região de valência e para um momento angular l_i , sendo:

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} + v_{eff}^{AE} \right) |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (29)$$

em que v_{eff}^{AE} é o componente esférico do potencial AE. A pseudo-onda parcial são $\tilde{\phi}_i^{AE} = \tilde{\phi}_i$ são sem nó. Fora de um núcleo de raio r_c , temos que $\tilde{\phi}_i = \phi_i$. As funções do projetor são dadas por $p_i^{PS} = \tilde{p}_i$. As essas funções são duais para as ondas parciais, ou seja:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (30)$$

Além disso, no método PAW, a densidade de carga total de dois orbitais ψ_{mk} e ψ_{nk} é:

$$n(\mathbf{r}) = \psi_{nk}^*(\mathbf{r})\psi_{mk}(\mathbf{r}) = \langle \psi_{nk} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_{mk} \rangle \quad (31)$$

pode ser reescrita como:

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}) - n^1(\mathbf{r}) \quad (32)$$

3.7 CÁLCULO DE SPIN POLARIZADO

O método que descreve sistemas que possuem pares de elétrons que ocupam mesmo orbital molecular é denominado de cálculo restrito para camada fechada ou cálculo de spin não polarizado. A denominação “restrito” significa que cada orbital espacial (ou camada) é duplamente ocupado. Logo, este modelo não é capaz de descrever moléculas ou sólidos com elétrons desemparelhados. Dessa forma, os spins orbitais restritos podem ser descritos da seguinte forma:

$$\chi^\uparrow(x) = \psi(r)\alpha(\omega) \quad (33)$$

$$\chi^\downarrow(x) = \psi(r)\beta(\omega) \quad (34)$$

em que os spins *up* (α) e *down* (β) têm o mesmo orbital espacial, χ^\uparrow e χ^\downarrow são os spins orbitais, $\psi(r)$ orbital espacial, $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ são as funções de spin.

No formalismo não restrito, os spins *up* e *down* são livres para terem diferentes orbitais espaciais, $\psi^\uparrow(r)$ e $\psi^\downarrow(r)$, e assim terem diferentes energias:

$$\chi^\uparrow(x) = \psi^\uparrow(r)\alpha(\omega) \quad (35)$$

$$\chi^\downarrow(x) = \psi^\downarrow(r)\beta(\omega) \quad (36)$$

Logo, para o cálculo restrito, os orbitais espaciais se restringem à ocupação de spins opostos. E no cálculo não restrito ou spin polarizado, os spins não são mais restritos a dividir o mesmo orbital espacial. A energia eletrônica total para este cálculo, pode ser expressa pela seguinte equação:

$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_N^1 \phi_i^{\uparrow KS} * (\vec{r})^2 \phi_i^{\uparrow KS} * (\vec{r}) d^{3\vec{r}} + \sum_N^1 \phi_i^{\downarrow KS} * (\vec{r})^2 \phi_i^{\downarrow KS} * (\vec{r}) d^{3\vec{r}} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{XC}(\rho^\uparrow(\vec{r})) + E_{XC}(\rho^\downarrow(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r})V_{ext} d\vec{r}^3 \quad (37)$$

Separando os potenciais de troca e correlação para cada spin em termos do Hamiltoniano de Kohn-Sham, têm-se as equações:

$$\hat{h}_{KS}^\uparrow = -\frac{1}{2} + V_{ext}(\rho(\vec{r})) + V_{Coul}(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho^\uparrow(\vec{r})) \quad (38)$$

$$\hat{h}_{KS}^\downarrow = -\frac{1}{2} + V_{ext}(\rho(\vec{r})) + V_{Coul}(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho^\downarrow(\vec{r})) \quad (39)$$

Com as soluções iterativas para cada Hamiltoniano são obtidos os orbitais de Kohn-Sham para cada spin. Contudo, os Hamiltonianos são acoplados e devem ser resolvido simultaneamente através do método auto-consistente.

3.8 CORREÇÃO DE HUBBARD (DFT+U)

Os sistemas formados por elétrons fortemente correlacionados sempre foram um desafio na área de simulação, principalmente para a DFT. Como mencionado, as aproximações da energia de troca e correlação são importantes para a melhor descrição de comportamentos e propriedades físicas. Anisimov et al. (Anisimov, 1991; Anisimov et al., 1997) formularam e desenvolveram a aproximação DFT+U, com o intuito de descrever mais corretamente sistemas formados por elétrons fortemente correlacionados.

Dessa forma, a DFT+U consiste em uma correção aditiva ao funcional de energia DFT, e é feita na forma de um Hamiltoniano de Hubbard. Portanto, a energia pode ser expressa por:

$$E_{DFT+U}(\rho(\vec{r})) = E_{DFT}(\rho(\vec{r})) + E_{Hub}(n_m^{I\sigma}) - E_{dc}(n^{I\sigma}) \quad (40)$$

em que, $(n_m^{I\sigma})$ é a ocupação do orbital atômico para o átomo I que sofre o efeito do parâmetro de Hubbard, E_{Hub} é o termo que contém as interações elétron-elétron modelada a partir do Hamiltoniano de Hubbard, E_{DFT} é a energia DFT e o termo E_{dc} é o termo de contagem duplicada (ou dc, do inglês *double counting*). Este último termo é responsável por descontar as interações que já são contabilizadas por E_{DFT} e E_{Hub} .

3.9 CÁLCULOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

3.9.1 Densidade de Cargas Eletrônicas

A função de onda determinada a partir de cálculos *ab initio* ou semi-empíricos de orbitais moleculares, não pode ser interpretada fisicamente. Entretanto, a densidade de carga ou a distribuição de densidade de carga eletrônica, $\rho(\vec{r})$, possui uma interpretação física. Esta é uma propriedade classificada como local, ou seja, cada ponto no espaço é determinado pelo vetor \vec{r} e, pode ser calculada considerando a teoria dos orbitais moleculares, dada por:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (41)$$

onde ψ_i representa o i -ésimo orbital molecular duplamente ocupado em um sistema de N elétrons. A integral da densidade de carga, equação (41), fornece exatamente o número total de elétrons (Szabo e Ostlund, 1982).

A densidade de carga eletrônica é uma função que fornece informação sobre a distribuição probabilística eletrônica incluída na função de onda. E por isso, a densidade de carga eletrônica é um dos fatores mais importantes que influenciam nas propriedades físicas e químicas de uma molécula, encontrando aplicações em estudos de reatividade química, interações intermoleculares, similaridade molecular dentre outras. A significância da densidade de carga na química foi consolidada pela formulação da DFT na década de 60. Segundo essa teoria, a densidade eletrônica é a variável fundamental a qual determina a função de onda e, portanto, todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental de um sistema atômico ou molecular (Hohenberg e Kohn, 1964).

Os estudos que envolvem a utilização da densidade de carga geralmente fazem uso de diagramas de superfícies de isovalores ou de contorno a um determinado plano na molécula. O emprego desses diagramas permite a obtenção de informações úteis a respeito da estrutura eletrônica da molécula. Neste trabalho, os estudos de diferença de densidade de cargas eletrônicas, representada por $\Delta\rho_{dif}(\vec{r})$, foram

realizados com base nos cálculos de pós processamentos para avaliar as interações existentes na adsorção de moléculas nas cavidades de MOF. A diferença de densidade de carga eletrônica foi determinada para um conjunto de pontos \vec{r} regularmente espaçados na célula unitária tridimensional. Todas as densidades em que $\rho_{dif}(\vec{r}) = 0,003 \text{ eV/Bohr}^3$ foram marcados com vermelho e para $\rho_{dif}(\vec{r}) = -0,003 \text{ eV/Bohr}^3$ foram marcados em azul.

3.9.2 Densidade de Estados e Densidade de Estados Projetada

Uma propriedade primária usada para descrever o estado eletrônico de um material é a densidade de estados (ou DOS, do inglês *Density of States*). A densidade de estados, $g(\varepsilon)\varepsilon$, por unidade de energia em um intervalo de $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ é determinada pela soma de todos os estados que podem ser ocupados com energia dentro deste intervalo, conforme:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{2\pi^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (42)$$

em que o índice i indexa a banda do somatório, o termo $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}})$ é uma função delta de Dirac, os valores de energia $\varepsilon_{i,\vec{k}}$ são os auto-valores de Kohn-Sham e o número 2 é oriundo da degenerescência por spin de elétrons. A integral representada na equação (41) também se aproxima à soma em todos os vetores \vec{k} da Zona de Brillouin.

O cálculo de densidade de estados projetados (ou PDOS, do inglês *Projected Density of States*) permite a separação do momento angular dos estados pela projeção das funções de onda atômicas sobre as funções de onda de Kohn-Sham, como é apresentado na equação (42).

$$g_{ilm}(\varepsilon) = \frac{2}{2\pi^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}) |\langle \psi_{i,m} | \Phi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (43)$$

o termo m representa o momento angular do determinado orbital atômico de projeção e o índice i representa um determinado átomo a ser analisado.

Com base no conhecimento da densidade de estados de um sólido é possível descobrir se esse é um material isolante, semicondutor ou condutor elétrico, por meio da ocupação da banda de valência. Deve-se ressaltar que os cálculos DFT são imprecisos na determinação dos valores das energias provenientes da banda de *gap* e os funcionais híbridos são comumente usados na modelagem de MOF e outros materiais, pois oferecem uma maior precisão em relação aos funcionais GGA puros (Morales-García et al., 2017; MANCUSO et al., 2020).

O estudo das projeções de densidade de estados também pode auxiliar na avaliação de basicidade e acidez de um sistema. Na comparação da basicidade de duas superfícies, o material mais

básico é o que apresenta uma maior densidade de estados da banda de valência próxima ao nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de mais alta energia) porque há uma maior tendência de doação de elétrons por parte do material. Em contrapartida, o mais ácido será aquele que possui uma densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando-se como um bom receptor de elétrons.

3.9.2 Estrutura de Bandas

Na física do estado sólido, a estrutura de banda eletrônica (ou simplesmente estrutura de bandas) de um sólido descreve a faixa de energia “permitida” ou “proibida” que um elétron pode ter. A equação (18) representa o conceito da estrutura eletrônica de banda para sólidos cristalinos, em que cada conjunto de $u_i(\vec{r})$ é resultado em um conjunto de estados de elétrons com caráter particular. O número de funções de onda possíveis nessa banda é dado por um número distinto de autovalor na primeira Zona de Brillouin. Portanto, o número de estados eletrônicos em cada banda é o dobro da célula primitiva do cristal, em que o fator dois tem origem na degenerescência do spin. Dessa forma, a estrutura de banda é derivada da dispersão de bandas em uma rede cristalina, as quais determinam se um material pode ser classificado como metálico, semicondutor ou isolante (Singleton, 2008).

A característica que determinará se um material é metálico, semicondutor ou isolante, é a formação ou não do *gap* (intervalo) entre as interfaces de bandas na primeira Zona de Brillouin, em que a forma de energias de bandas é descrita pela equação (44):

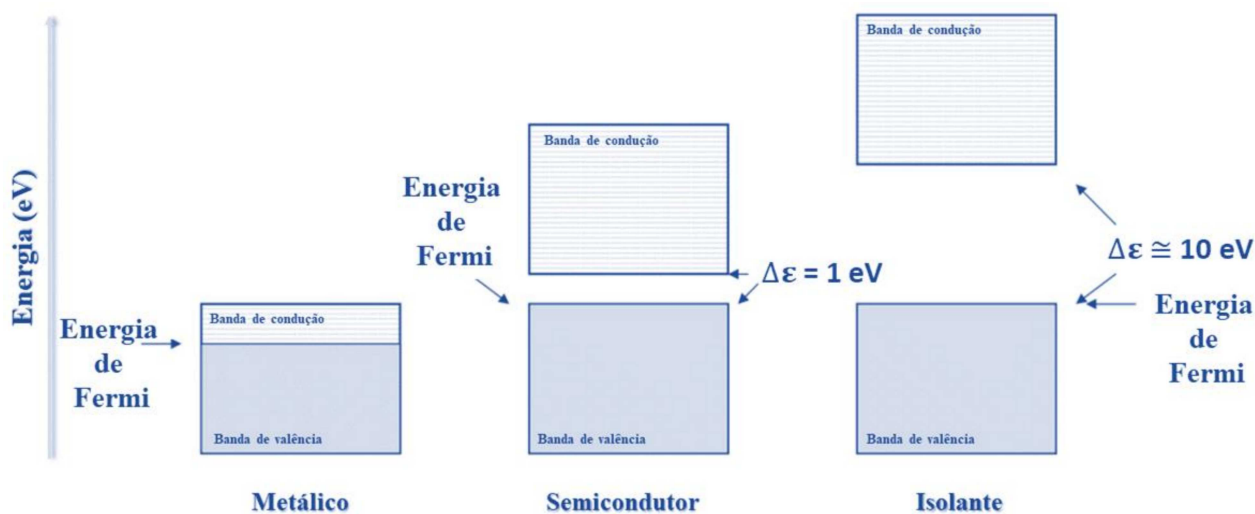
$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon^{(0)}(\vec{k} - \vec{G}) + \varepsilon^{(0)}(\vec{k}) \right) \pm \left[\frac{1}{4} \left(\varepsilon^{(0)}(\vec{k} - \vec{G}) \right)^2 + |V_{\vec{G}}|^2 \right]^{1/2} \quad (44)$$

Na interface da Zona de Brillouin, em que $\varepsilon^{(0)}(\vec{k} - \vec{G}) = \varepsilon^{(0)}(\vec{k})$, temos:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = 2|V_{\vec{G}}|^2 \quad (45)$$

em que $\Delta\varepsilon$ representa a energia de *gap* de banda do material. A figura 11 exemplifica esquematicamente a estrutura de bandas de um sólido metálico, semicondutor e isolante, em termos da energia de *gap*.

Figura 11 – Representação esquemática da estrutura de bandas de um sólido metálico, semicondutor e isolante



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

3.9.3 Cargas de Bader

A interpretação da estrutura eletrônica de um material é, frequentemente, relevante para a compreensão dos estados na vizinhança dos diferentes átomos. Logo, as propriedades químicas são frequentemente descritas em termos da transferência de carga entre estes átomos ou pela presença de cargas de íons ou moléculas. Ao contrário da densidade de cargas eletrônica, as cargas atômicas não podem ser calculadas teoricamente de uma única maneira, pois essas não são valores esperados da função de onda, ou seja, não são observáveis. Deste modo, todos os métodos para o cálculo teórico de cargas atômicas são invariavelmente arbitrários, e em geral, resultam em uma grande variação dos valores numéricos das cargas calculadas segundo diferentes metodologias.

Na perspectiva de compreender a química de sistemas moleculares em termos de subsistemas atômicos, Bader propôs um modelo de partição de cargas atômicas baseado na teoria AIM (do inglês *Atoms in Molecules*). A metodologia de partição do sistema molecular em subsistemas atômicos, baseia-se nas propriedades topológicas da densidade eletrônica total. Então, o espaço é dividido em regiões por superfícies que percorrem mínimos na densidade de carga. Mais precisamente, em um ponto em uma superfície de divisão onde o gradiente da densidade eletrônica não tenha componente normal à superfície. Essas regiões delimitadas por tais superfícies de divisão podem ser chamadas de regiões de Bader.

Em outras palavras, essa teoria oferece uma maneira auto-consistente de divisão molecular em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r},x)$ e do Laplaciano, $\nabla^2\rho(\vec{r},x)$ (Bader, 1990). O algoritmo implementado envolve encontrar os pontos críticos da densidade onde a carga é igual à zero, seguido pela construção

das Superfícies de Fluxo Zero (ou ZFS, do inglês *Zero-Flux Surface*) ou região espacial ligante que define o átomo em uma molécula em qualquer ponto da superfície de potencial (figura 12a), conforme a equação:

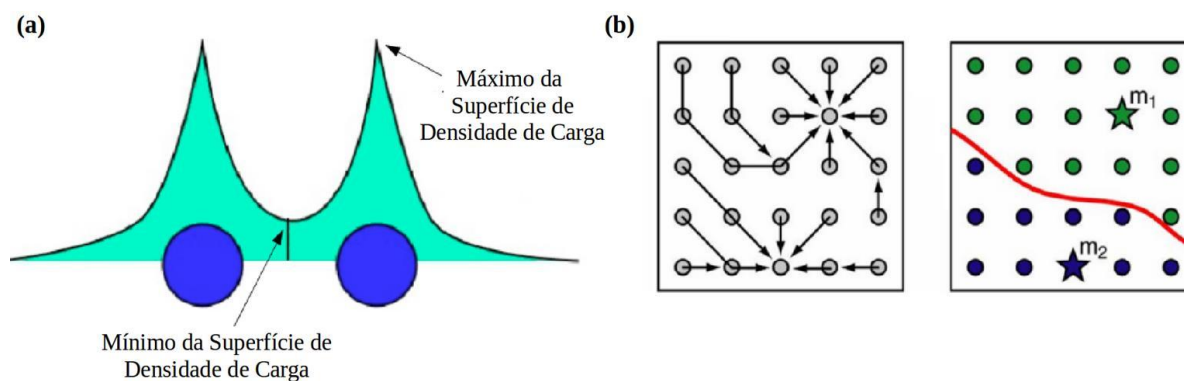
$$\nabla \rho(\vec{r}, x) \cdot \mathbf{n}(\vec{r}) \quad (46)$$

em que $\mathbf{n}(\vec{r})$ é o vetor unitário normal à superfície molecular. A partir desta descrição de densidade eletrônica, pode-se determinar as cargas atômicas pela seguinte integração:

$$Q_B = Z_B - \int \nabla \rho(\vec{r}, x) \cdot \mathbf{n}(\vec{r}) d\tau \quad (47)$$

A forma em que as cargas de Bader são geradas parte de uma grade de densidade de carga, em que a entrada fornece o valor da densidade de elétrons especificada nesta grade regular de pontos no espaço. O espaçamento entre esses pontos deve ser suficientemente fino para que uma interpolação entre os pontos seja uma aproximação suficientemente boa na região de ligação entre os átomos. Com o propósito de definir quais pontos da grade pertencem a cada uma das regiões de Bader, um caminho de ascendência mais íngreme na grade da densidade de carga é definido para cada ponto. O conjunto de pontos da grade que tem caminhos que terminam no mesmo terminal de densidade de carga máxima são membros da mesma região de Bader. A Figura 12b representa a tendência nos cálculos das cargas de Bader, em que os pontos de densidade de carga máxima estão localizados nos núcleos atômicos (Henkleman et al., 2006).

Figura 12 – (a) Superfície de fluxo zero e (b) Superfície de Bader



Fonte: Adaptado de Tang, 2006.

A carga eletrônica total de cada região de Bader pode ser determinada a partir do somatório dos pontos da grade atribuídos para esta região e, a localização aproximada das superfícies de divisão pode ser visualizada ao separar a densidade de carga de cada região. As cargas de Bader podem ser calculadas utilizando-se a densidade eletrônica obtida de diversas formas, como através da DFT ou até mesmo experimentalmente.

4 METODOLOGIA ADOTADA

Este trabalho foi desenvolvido com o pacote Quantum-ESPRESSO (Giannozzi, 2009), o qual é um software livre distribuído sobre a licença pública geral GNU GPL (do inglês *General Public Licence*), cujo programa principal PWscf (do inglês *Plane-Waves Self Consistent Field*) permite calcular: energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos, com condições de contorno periódicos. Este pacote é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (Hohenberg e Kohn, 1964; Kohn e Sham, 1965) e utiliza pseudopotenciais e um conjunto de bases de autofunções dado por ondas planas.

4.1 MODULAÇÃO DO *GAP* DE BANDA DA MOF MIP-177 POR DOPAGEM DE METAIS DE TRANSIÇÃO

O modelo estrutural da MOF MIP-177(Ti) foi construído a partir dos dados cristalográficos do arquivo CIF (do inglês *Crystallography Information File*) disponível na literatura (Wang et al., 2018). A estrutura cristalina da MOF apresenta simetria hexagonal (grupo espacial *P6/mmm*) e parâmetros de rede $a = b = 22.5943(4) \text{ \AA}$ and $c = 12.3060(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$. Os sistemas dopados MIP-177(Ti/M) foram obtidos pela substituição de um átomo de Ti^{IV} por outro metal de transição M ($\text{M} = \text{Zr}^{\text{IV}}$, Ru^{IV} , Ru^{III} e Fe^{III}). A célula unitária da MOF contém 24 átomos de Ti, ou seja, a razão M/Ti corresponde a 1:24 (0.0416).

Para esse estudo, os cálculos DFT foram realizados utilizando funcionais de troca e correlação descritos pela aproximação GGA-PBE (Perdew et al., 1996). O funcional PBE é capaz de descrever com precisão os parâmetros de rede. Para os metais de transição de camada aberta (do inglês *open-shell*), $\text{M} = \text{Ru}^{\text{IV}}$, Ru^{III} e Fe^{III} , a polarização de spin ($n_{up}(\vec{r}) - n_{down}(\vec{r})$) foi computada na otimização de geometria. Além disso, a correção de Hubbard (U) também foi empregada para descrever com maior precisão a forte repulsão coulômbica entre os elétrons 3d/4d localizados do metal de transição. Os valores considerados para os parâmetros de U 3,90 eV para Fe (Wang, 2006) e 3,00 eV para Ru (GAPONTSEV et al., 2017). A técnica de *smearing* de Methfessel-Paxton foi usada (Methfessel e Paxton, 1989) com um alargamento de 0,005 Ry para suavizar a distribuição de Fermi. A magnetização total foi restrita para todas as simulações e os valores foram de 2, 1 e 5 μ_B (magneton Bohr) para Ru^{IV} , Ru^{III} e Fe^{III} , respectivamente.

Os pseudopotenciais *ultrasoft* (Vanderbilt, 1990) foram usados para descrever os núcleos iônicos dos átomos. Os estados eletrônicos de Kohn-Sham foram expandidos em um conjunto de base de onda plana até que a energia de corte fosse igual a 815 eV (60 Ry). A Primeira Zona de Brillouin foi amostrada no ponto G para otimização de geometria das estruturas MIP-177(Ti/M) (tanto os parâmetros de rede quanto as posições atômicas foram relaxados). Para cada conjunto de parâmetros de rede, as posições

relativas dos íons foram relaxadas até que todos os componentes da força fossem menores que 0,001 Ry Bohr-1. No caso dos cálculos de DOS, a amostragem de pontos k de Monkhorst-Pack (Monkhorst e Pack, 1976) usada foi $3 \times 3 \times 6$ para o cálculo não autoconsistente. Para uma melhor previsão da energia de gap de banda, foi utilizado o funcional híbrido HSE06 (Heyd et al., 2003) com a inclusão de 25% da troca exata de Hartree-Fock. O termo de troca Hartree-Fock foi expandido com uma energia de corte de 475 eV (35 Ry). Este corte foi escolhido com base em testes de convergência de gaps de bandas com valores diferentes (de 20 Ry a 80 Ry).

4.2 INVESTIGAÇÃO DE ADSORÇÃO MOLECULAR EM MOF COMO ADSORVENTES SELETIVOS

Os modelos estruturais foram construídos a partir dos dados cristalográficos do arquivo CIF (do inglês *Crystallography Information File*) disponíveis na literatura das MOF: MOF-74(Mg) (Dietzel et al., 2009), MIL-125-(Ti) (DAN-HARDI et al., 2009), UiO-66 (Cavka et al., 2008), UiO-66-NO₂ (Rada et al., 2015) e MIL-53-(Al) (TSCHENSE et al., 2017). Após a construção da célula unitária, foram realizados testes de amostragem de pontos \vec{k} de Monkhorst-Pack (Monkhorst e Pack, 1976) no espaço recíproco, para o cálculo de otimização da geometria. Todas as estruturas foram otimizadas com energia de corte de 60 Ry (480 Ry para a densidade) e com de convergência de 10^{-3} Ry/Bohr. Apenas a MIL-53-TDC-(Al) foi otimizada mantendo os parâmetros de rede fixos.

O funcional de troca e correlação utilizado foi GGA-PBE (Perdew et al., 2006) e pseudopotenciais construídos pelo método PAW (BLÖCHL, 1994). As interações de dispersão foram consideradas utilizando o método DFT-D3 (Grimme et al., 2010) para melhor descrição das interações de adsorção entre MOF e molécula. As posições atômicas e os parâmetros de rede de equilíbrio foram encontrados minimizando o gradiente de energia total.

O estudo energético das adsorções nas MOF selecionadas foi feito considerando a incorporação de individual de cada molécula presente na mistura de gás ácido (H₂O, CO₂, H₂S, COS, dimetil-dissulfeto, etanotiol e 2-propanotiol). A energia de adsorção também conhecida como energia de ligação ($\Delta E_{adsorção}$), foi determinada a partir da seguinte equação:

$$\Delta E_{adsorção} = E_{MOF:molécula} - E_{MOF} - E_{molécula} \quad (48)$$

em que $E_{MOF:molécula}$, E_{MOF} e $E_{molécula}$ são, respectivamente, a energia total do sistema de adsorção composto por uma MOF selecionada e a respectiva molécula de interesse, energia total da MOF vazia e energia total da molécula a ser estudada (convergida em uma caixa cúbica de 15 Å).

Os mapas de diferenças de densidade de carga foram realizados com o intuito de avaliar os tipos de interações de cada sistema MOF:molécula. A seguinte equação foi usada para tal análise:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{MOF:mol\acute{e}cula} - \rho(\vec{r})_{MOF} - \rho(\vec{r})_{mol\acute{e}cula} \quad (49)$$

em que $\rho(\vec{r})_{MOF:mol\acute{e}cula}$, $\rho(\vec{r})_{MOF}$ e $\rho(\vec{r})_{mol\acute{e}cula}$ são as densidades de carga do sistema total, da MOF selecionada e molécula de interesse, respectivamente.

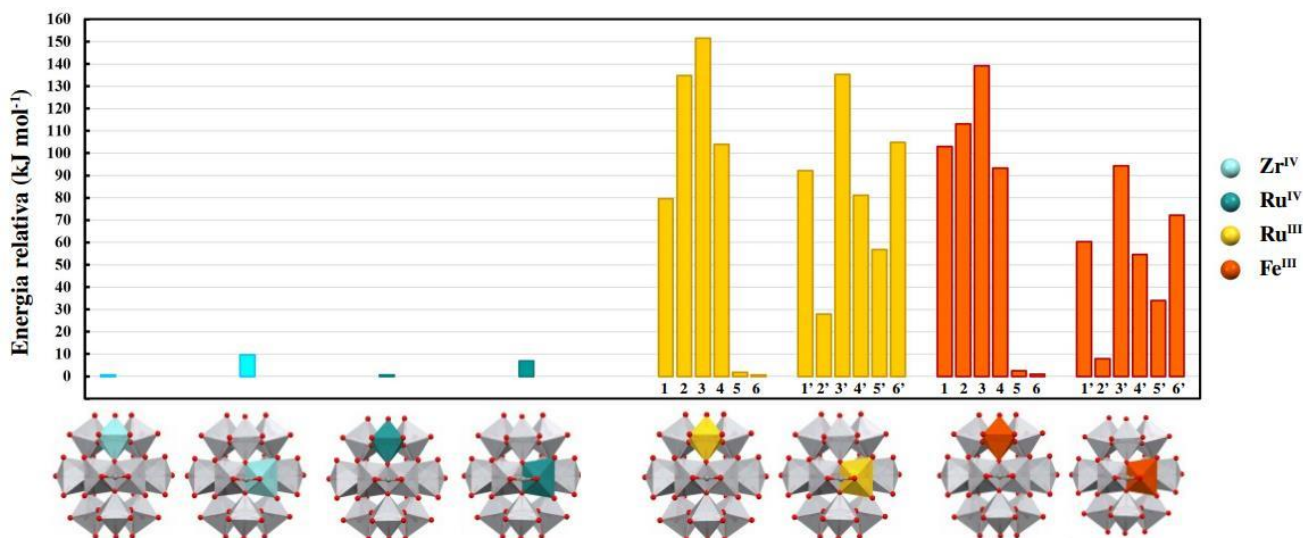
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MODULAÇÃO DO *GAP* DE BANDA DA MOF MIP-177 POR DOPAGEM DE METAIS DE TRANSIÇÃO

5.1.1 Avaliação das configurações energeticamente favoráveis da MIP-177(Ti/M) dopada

Os parâmetros de rede da MIP-177(Ti) obtidos pelos cálculos DFT foram $a = b = 22,35 \text{ \AA}$ e $c = 12,17 \text{ \AA}$, os quais apresentam uma boa concordância com os valores experimentais reportados por Wang et al., ($a = b = 22,5943(4) \text{ \AA}$ e $c = 12,3060(3) \text{ \AA}$ (erro relativo próximo a 1%) (Wang et al., 2018). No caso da dopagem por Zr^{IV} e Ru^{IV} , o ambiente químico da substituição do Ti^{IV} na MOF pura por se mantém o mesmo. Em contrapartida, a inserção dos metais com estado de oxidação +III (Fe^{III} e Ru^{III}) deve ser realizada a compensação de carga por meio da protonação de um dos átomos de oxigênio presente no poliedro de coordenação do M^{III} . Tal ajuste é feito de forma a manter a neutralidade de carga do sistema (Santaclara et al., 2017).

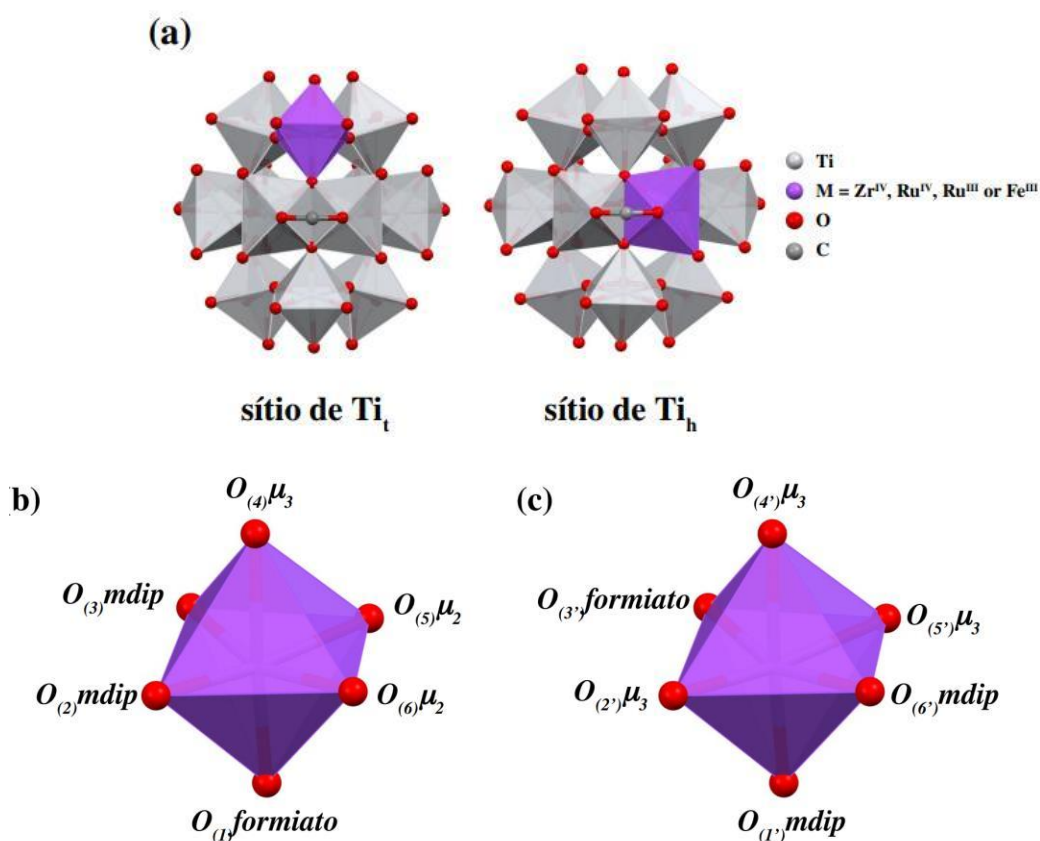
A figura 13 apresenta a comparação entre as energias eletrônicas das estruturas MIP-177(Ti/M) com geometria otimizada. Para cada composição, o valor de referência da energia relativa corresponde à estrutura mais estável. No caso de Zr^{IV} e Ru^{IV} , as duas configurações possíveis, correspondentes à substituição nos sítios Ti_h ou Ti_i , foram avaliadas (figura 14a). Em relação ao Fe^{III} e Ru^{III} , a adição do próton foi necessário para compensar a carga e para tal, foram investigadas a protonação nos seis átomos de oxigênio possíveis, conforme ilustrado na figura 14b e 14c. Com o intuito de reduzir o custo computacional, esses cálculos preliminares não contabilizaram a polarização do spin e todos os sistemas foram tratados como cálculos restritos de camada fechada. A configuração com a menor energia eletrônica foi determinada como a estrutura mais estável para cada sistema dopado.

Figura 13 – Energia relativa (kJ mol^{-1}) das configurações da MIP-177(Ti/M)

Fonte: Adaptado de Lima et al., 2023.

Nota: A ocupação de M na posição Ti_t é representada pela SBU à esquerda e em Ti_h à direita. As seis posições possíveis para protonação no poliedro de coordenação do MO₆ são identificadas de 1-6 e 1'-6' para os metais 3+ ocupando os sítios Ti_t e Ti_h, respectivamente.

Figura 14 – (a) Representação da SBU da MIP-177-(Ti/M) com a substituição em Ti_t e Ti_h, (b) e (c) Octaedro de coordenação MO₆, exibindo os átomos de oxigênio possíveis de serem protonados em Ti_t e Ti_h, respectivamente



Fonte: Adaptado de Lima et al., 2023.

É relevante acrescentar que as comparações de energia total foram feitas apenas entre os sistemas com as mesmas composições, e assim, considerando os mesmos efeitos nas interações eletrônicas e na geometria final. O mesmo conjunto de métodos e parâmetros foi usado em cada grupo de polimorfos. Para os sistemas MIP-177(Ti/Zr^{IV}) e MIP-177(Ti/Ru^{IV}), as configurações mais favoráveis foram obtidas através da substituição do Ti no sítio Ti_t (figura 13). A mesma situação é válida para MIP-177(Ti/Ru^{III}) e MIP-177(Ti/Fe^{III}). Mais especificamente para MIP-177(Ti/Ru^{III}), as duas configurações Ti_t substituídas mais estáveis com posições distintas dos prótons no O_{μ2} são caracterizadas por uma pequena diferença de energia (2,4 kJ mol⁻¹), indicando que são igualmente prováveis. A dopagem no sítio Ti_h é desfavorável para todas as configurações, quando comparada ao sítio Ti_t, com energias relativas superiores a 27,0 kJ mol⁻¹.

O mesmo comportamento foi observado para MIP-177(Ti/Fe^{III}), em que as duas estruturas com substituição no sítio de Ti_t também exibem energias relativas muito semelhantes. Além disso, a energia relativa de uma configuração com a substituição no sítio Ti_h e protonação em O_{μ2}, foi de aproximadamente 8,1 kJ mol⁻¹. Tal energia relativa sugere uma possível ocupação nesta posição. Esses resultados mostram que o metal dopado também pode ocupar a posição Ti_h, em virtude da similaridade do tamanho do íon e o mesmo número de coordenação, os quais minimizam os efeitos de deformação estrutural da MOF.

Para estimar a estabilidade dos sistemas dopados, as energias de formação foram determinadas para todos os sistemas, incluindo a MIP-177(Ti). Embora as energias livres de formação sejam mais adequadas para a comparação com dados experimentais, elas dependem da rota sintética para a dopagem metálica. Portanto, o cálculo das energias de coesão e sua comparação com o valor original é uma abordagem muito mais simples para estimar a estabilidade das estruturas dopadas. A seguinte equação foi utilizada para tal análise:

$$E_{\text{formação}} = \frac{E_{\text{MIP-177(Ti/M)}} - \sum_i E_i}{N} \quad (50)$$

em que $E_{\text{MIP-177(Ti/M)}}$ é a energia eletrônica total da célula unitária MIP-177(Ti/M), enquanto E_i corresponde à energia de um único átomo em uma célula cúbica de 15 Å. A diferença de energia é normalizada pelo número de átomos na célula unitária (N). As energias de formação para as configurações mais estáveis são - 5,97 eV, - 6,05 eV, - 6,04 eV, - 6,02 eV e - 6,02 eV para MIP-177(Ti) e para os sistemas dopados com Zr^{IV}, Ru^{IV}, Ru^{III} e Fe^{III}, respectivamente. As energias de formação para todas MIP-177(Ti/M) apresentam valores muito semelhantes, cerca de 1,3% menores que a energia da MIP-177(Ti) (aproximadamente 8,10 kJ mol⁻¹ em magnitude em comparação com a estrutura de origem), mostrando que as substituições são favorecidas energeticamente. Tal resultado é suportado pelo fato de que a dopagem com Fe (Wang et al., 2018) e Sn (Murillo et al., 2019) na MIP-177 já foram sintetizados. Portanto, podemos concluir que os compostos dopados, aqui

investigados, também podem ser sintetizados, pois suas energias de formação são comparáveis a MIP-177-(Ti/Fe).

5.1.2 Propriedades estruturais da MIP-177 e dos sistemas dopados MIP-177(Ti/M)

Os parâmetros da célula unitária das estruturas da MIP-177(Ti/M) dopada mais estáveis identificadas na seção 5.1.1 estão resumidos na tabela 1. Primeiramente, nota-se que os parâmetros de rede obtidos por cálculos DFT para a MIP-177(Ti/Fe^{III}) estão de acordo com os dados experimentais relatados anteriormente por Wang et al. (Wang et al., 2018) para a amostra dopada MIP-177(Ti/Fe) ($V = 5440(1) \text{ \AA}^3$, e $a = b = 22,577(2) \text{ \AA}$ e $c = 12,323(1) \text{ \AA}$). Esta estrutura dopada mostra apenas uma expansão da dimensão da célula de cerca de 6% em comparação com o MIP-177(Ti) puro e a mesma tendência é observada para os outros metais dopantes.

Tabela 1 – Comparação dos parâmetros de rede simulados para a MIP-177 e os sistemas MIP-177(Ti/M) dopados

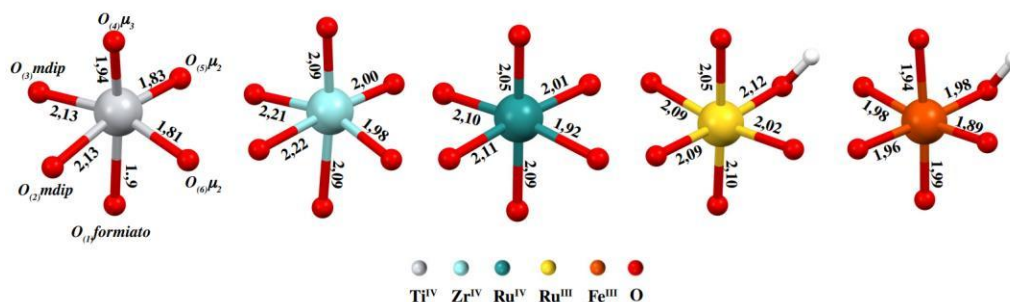
Parâmetros de rede	MIP-177(Ti)	MIP-177 (Ti/Zr ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{III})	MIP-177 (Ti/Fe ^{III})
a (Å)	22,35	22,76	22,74	22,66	22,61
b (Å)	22,35	22,76	22,75	22,69	22,64
c (Å)	12,17	12,44	12,41	12,41	12,38
α (°)	90	90,05	89,83	89,92	90,04
β (°)	90	90,07	89,97	89,98	89,85
γ (°)	120	120,06	119,98	119,26	119,29
V (Å ³)	5261,4	5576,6	5564,6	5566,0	5528,9

Fonte: Adaptado de Lima et al., 2023.

Uma leve expansão dos parâmetros de rede é observada em função do metal dopante, seguindo a tendência: MIP-177(Ti/Zr^{IV}) > MIP-177(Ti/Ru^{IV}) > MIP-177(Ti/Ru^{III}) > MIP-177(Ti/Fe^{III}). Essa sequência corresponde qualitativamente à tendência esperada ao comparar os raios iônicos coordenados de forma octaédrica em cada cátion: Ti^{IV} (74,5 p.m.) < Fe^{III} (75,0 p.m.) < Ru^{IV} (76,0 p.m.) < Ru^{III} (82,0 p.m.) < Zr^{IV} (86,0 p.m.) (SHANNON, 1976). Além disso, a simetria hexagonal é mantida para todas as estruturas MIP-177(Ti/M). Os valores similares de raios iônicos e cargas coulômbicas justificam a estratégia de dopagem metálica no MIP-177 para ajuste da energia de gaps (Howe et al., 2017; Syzgantseva et al., 2019; Steenhaut et al. 2020; PADIAL et al., 2020). Uma leve distorção pôde ser observada para todos os MIP-177(Ti/M) dopados no ambiente octaédrico. Os efeitos dos raios iônicos

também são observados nos comprimentos de ligação e nos ângulos de ligação ao redor dos centros metálicos, conforme apresentados pela figura 15 e tabela 2.

Figura 15 – Comprimentos de ligação (Å) no octaedro MO₆



Fonte: LIMA et al., 2023.

Tabela 2 – Comparação dos ângulos de ligação do poliedro de coordenação MO₆ das estruturas da MIP-177(Ti) e dos sistemas dopados MIP-177(Ti/M), M = Zr^{IV}, Ru^{IV}, Ru^{III} and Fe^{III}

Ângulos de ligação (°)	MIP-177(Ti)exp.	MIP-177(Ti)sim.	MIP-177(Ti/Zr ^{IV})	MIP-177(Ti/Ru ^{IV})	MIP-177(Ti/Ru ^{III})	MIP-177(Ti/Fe ^{III})
O ₍₁₎ formiato–M–O ₍₂₎ mdip	81,791	80,553	85,496	82,542	84,574	83,784
O ₍₁₎ formiato–M–O ₍₃₎ mdip	83,543	82,879	81,666	92,105	92,836	91,656
O ₍₁₎ formiato–M–O ₍₄₎ μ ₃	161,841	162,092	159,782	168,507	170,947	171,656
O ₍₁₎ formiato–M–O ₍₅₎ μ ₂	92,716	91,659	96,864	83,822	83,848	84,742
O ₍₁₎ formiato–M–O ₍₆₎ μ ₂	95,503	95,517	94,243	95,592	94,009	93,354
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₃₎ mdip	83,283	77,853	81,608	84,638	86,682	87,269
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₄₎ μ ₃	83,560	84,072	82,184	86,312	87,258	88,639
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₅₎ μ ₂	91,379	92,947	90,812	92,933	91,502	91,359
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₆₎ μ ₂	173,774	168,699	175,088	176,718	178,096	176,684
O ₍₃₎ mdip–M–O ₍₄₎ μ ₃	84,143	84,966	80,726	89,626	90,577	91,466
O ₍₃₎ mdip–M–O ₍₅₎ μ ₂	173,859	169,932	172,361	175,509	176,361	176,267
O ₍₃₎ mdip–M–O ₍₆₎ μ ₂	90,857	91,185	93,498	92,749	92,125	91,148
O ₍₄₎ μ ₃ –M–O ₍₅₎ μ ₂	98,316	98,275	99,271	93,994	92,488	91,971
O ₍₄₎ μ ₃ –M–O ₍₆₎ μ ₂	97,976	97,838	96,667	95,672	94,241	94,317
O ₍₅₎ μ ₂ –M–O ₍₆₎ μ ₂	94,357	97,775	94,088	89,541	89,607	90,044

Fonte: Adaptado de Lima et al., 2023.

A variação das distâncias de ligação explica a expansão da célula unitária nos três eixos da célula cristalina a , b e c . Os ângulos de ligação também aumentaram nas ligações ao longo do eixo c ($O_{(1)}\text{formiato}-M-O_{(4)\mu 3}$) e ao longo de ab , principalmente através dos ligantes mdip. Os resultados para $O_{(1)}\text{formiato}-M-O_{(5)\mu 2}$ variam de acordo com a dopagem metálica e o ângulo correspondente aumenta para Zr e diminui para os demais. Analisando as ligações e ângulos entre o metal dopante e os átomos de oxigênio dos ligantes mdip e do átomo de oxigênio $O_{\mu 2}$, pode-se inferir que a distorção do octaedro segue, qualitativamente, a ordem: $Zr^{IV} > Ru^{III} > Ru^{IV} > Fe^{III}$. É importante destacar que, para as estruturas MIP-177(Ti/Zr^{IV}), MIP-177(Ti/Ru^{IV}) e MIP-177(Ti/Ru^{III}), quanto maior o número de elétrons 4d, maior o comprimento da ligação, principalmente para $M-O_{(4)\mu 3}$, $M-O_{(5)\mu 2}$ e $M-O_{(6)\mu 2}$.

A tabela 3 resume as cargas de Bader calculadas (Tang et al., 2009) para o poliedro de coordenação do metal dopante M e átomos de titânio vizinhos em todos os sistemas dopados MIP-177(Ti/M) em comparação com a MOF pura. Nota-se uma transferência de elétrons dos átomos de oxigênio vizinhos ao metal M. Esse comportamento é esperado, uma vez que é observado pequena distorção no ambiente octaédrico. De fato, a carga Bader do átomo de Zr^{IV} apresenta um aumento de +0,37, enquanto Ru^{IV}, Ru^{III} e Fe^{III} apresentam uma diminuição de carga de - 0,31, - 0,51 e - 0,35, respectivamente, quando comparada à carga do átomo de Ti_t da MOF pura.

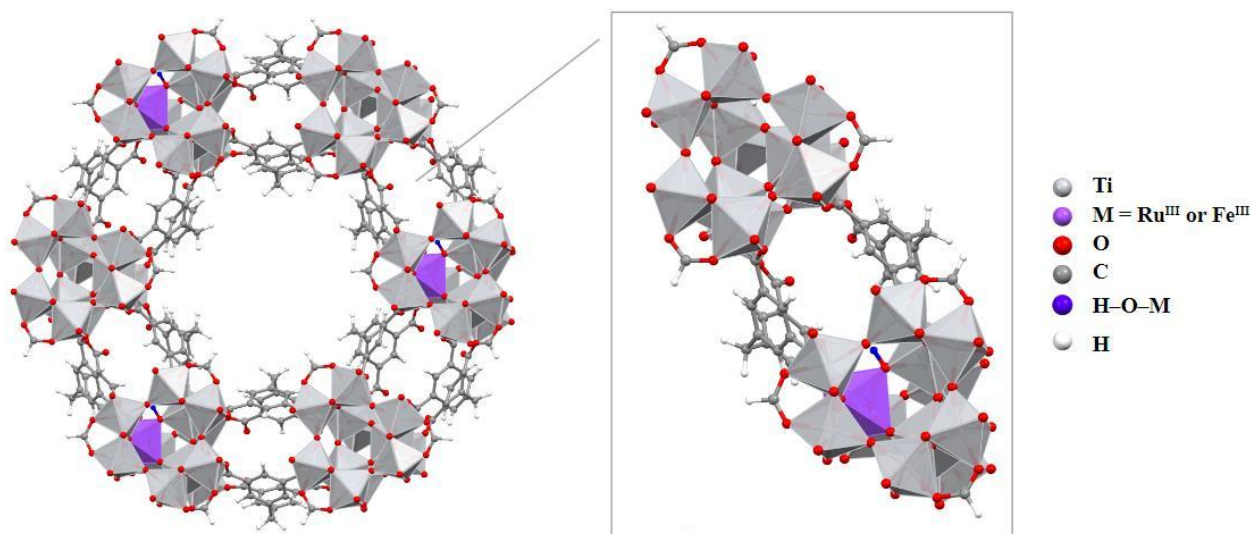
Tabela 3 – Cargas de Bader para a MIP-177(Ti/M) pura e dopada, dos átomos de $M = Zr^{IV}$, Ru^{IV} , Ru^{III} e Fe^{III} , e átomos de Ti^{IV} vizinhos e átomos de O coordenados ao metal M. Para comparação, a polarização dos valores de carga correspondentes é dada entre parênteses

Átomo	MIP-177	MIP-177 (Ti/Zr ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{III})	MIP-177 (Ti/Fe ^{III})
Ti _t	2,25	2,25	2,22	2,23	2,23
Ti _h	2,26	2,26	2,25	2,25	2,25
M	-	2,62	1,94 (1,5715)	1,74 (0,9683)	1,90 (4,5047)
O ₍₁₎ formiato	-1,76	-1,72	-1,64 (-0,0114)	-1,71 (-0,0072)	-1,74 (0,0587)
O ₍₂₎ mdip	-1,78	-1,79	-1,71 (-0,0030)	-1,74 (-0,0038)	-1,75 (0,0502)
O ₍₃₎ mdip	-1,78	-1,79	-1,72 (-0,0167)	-1,74 (-0,0108)	-1,74 (0,0582)
O ₍₄₎ μ ₃	-1,11	-1,17	-1,06 (0,0125)	-1,08 (0,0034)	-1,09 (0,0406)
O ₍₅₎ μ ₂	-1,01	-1,08	-0,91 (0,0510)	-1,53 (-0,0058)	-1,57 (0,04452)
O ₍₆₎ μ ₂	-1,01	-1,08	-0,90 (0,2564)	-0,94 (0,0087)	-0,97 (0,0590)

Nota: A polarização de carga é definida como a diferença entre as cargas para *up* e para *down*.
Fonte: Adaptado de Lima et al., 2023.

A comparação com as cargas parciais da estrutura da MIP-177(Ti) mostra que a natureza do metal dopante também afeta as cargas dos outros átomos de Ti presentes na MOF. O comportamento observado para a substituição com Zr^{IV} se assemelha aos resultados obtidos para a MIP-177. Em contrapartida, nota-se que as cargas Ti_t e Ti_h dos demais sistemas de dopagem sofrem uma diminuição de 0,02 e 0,01 para a dopagem com Ru^{IV} e, 0,03 e 0,01 para as estruturas contendo Ru^{III} e Fe^{III} , respectivamente. Além disso, a análise de carga indica um aumento da carga negativa para os átomos $O_{\mu 2-H}$ nas estruturas dopadas com Ru^{III} ou Fe^{III} , gerando um sítio básico de Brønsted ($M^{III}-OH$), ilustrado na figura 16. Essa propriedade pode trazer novas aplicações para MIP-177(Ti) dopadas por metais de oxidação +3, de forma análoga ao reportado para a estrutura da MUV-101(Fe). A ação sinérgica de sítios de ácido de Lewis (Ti^{IV}) e base de Brønsted ($Fe^{III}-OH$) na MUV-101(Fe), desempenham um papel importante na degradação efetiva de gás Sarin DIFP (diisopropil fluorofosfato) (Castells-Gil et al., 2020).

Figura 16 – Formação de sítio básico de Brønsted ($M^{III}-OH$) na MIP-177(Ti) dopada com Fe^{III} e Ru^{III}

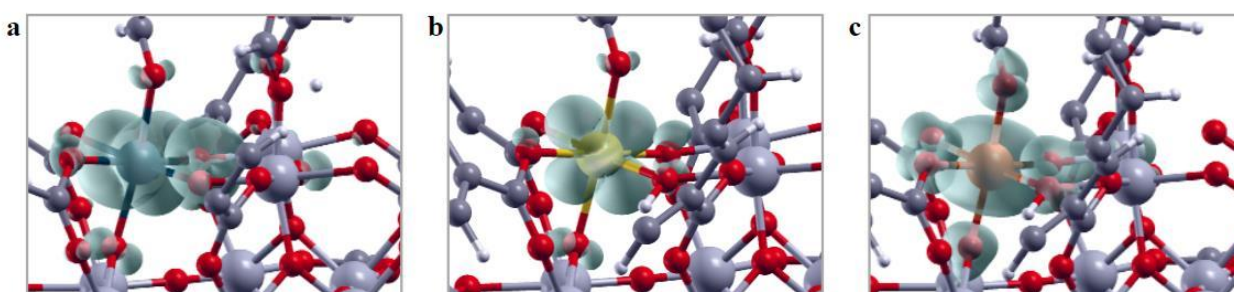


Fonte: Elaborada pela autora (2023).

As polarizações de carga de Bader (tabela A1 do Apêndice A) foram definidas aqui como a diferença entre as cargas para *up* e para *down* para os sistemas dopados com Ru e Fe. Como pode ser observado na tabela 3, a polarização é mais concentrada nos metais dopantes, como esperado. Seus átomos de oxigênio vizinhos apresentam valores de polarização muito sutis, exceto para o oxigênio $O_{\mu 2}$ do MIP-177(Ti/ Ru^{IV}), com valor em torno de 0,26. Portanto, pode-se justificar que os metais dopantes influenciam seus primeiros vizinhos (os átomos de oxigênio) e, conseqüentemente, a ligação

M–O é significativamente afetada, levando a uma faixa mais ampla de comprimentos de ligação em comparação com a estrutura MIP177(Ti) pura. Para suportar a análise anterior, as distribuições de densidade de spin das estruturas de camada aberta foram investigadas por meio de uma construção de isosuperfície, conforme ilustrado na figura 17. As magnetizações totais ($\int n_{up} - n_{down} d^3\vec{r}$) estimam o número de elétrons desemparelhados para as estruturas dopadas contendo Ru^{IV}, Ru^{III} e Fe^{III}, as quais são iguais a 2,00, 1,00 e 5,00 μ_B , respectivamente. Para as magnetizações absolutas ($\int |n_{up} - n_{down}| d^3\vec{r}$) das estruturas dopadas, os valores são de 2,21, 1,15 e 5,04 μ_B .

Figura 17 – Mapas de densidade de spin polarizado ($n_{up} - n_{down}$) da MIP-177(Ti/M) dopada em (a) Ru^{IV}, (b) Ru^{III} e (c) Fe^{III}



Fonte: LIMA et al., 2023.

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,003 Bohr³⁻. A isosuperfície (lóbulo verde) corresponde aos pontos em que a densidade de spin *up* excede a densidade de spin *down* em 0,003 Bohr³⁻.

Os mapas de densidades de spin combinados com os dados de magnetização total mostram a localização exata da polarização de spin nas estruturas dopadas com Ru e Fe. As densidades de spin estão localizadas principalmente nos sítios do metal dopante, apresentando pequenos lóbulos de spin *up* nos átomos de oxigênio vizinhos, sendo consistente com a análise de carga de Bader. Como o método de carga de Bader não fornece as contribuições individuais de cada projeção do orbital para a carga total, as cargas de Löwdin também foram calculadas para determinar melhor a distribuição de spin (ver as tabelas A2 e A3 do Apêndice AA). As cargas de Löwdin indicam que a polarização de spin no sítio de dopagem surge de estados *d*. Os valores de polarização nos estados *d* são 1,33, 0,86 e 4,06, para Ru^{IV}, Ru^{III} e Fe^{III}, respectivamente. A hibridização dos estados *d* explica as diferentes formas dos mapas de isosuperfície em cada dopagem. Para o sistema dopado com Ru^{IV}, os estados d_{xz} e d_{xy} contribuem predominantemente para as densidades de spin, enquanto para MIP-177(Ti/Ru^{III}), a polarização de spin local é composta principalmente por d_{yz} . Todos os orbitais *d* do Fe^{III} têm uma contribuição importante para a densidade de spin localizada no sítio de dopagem, resultando em uma forma quase esférica.

5.1.3 Propriedades eletrônicas da MIP-177 e dos sistemas dopados MIP-177(Ti/M)

A estrutura de banda e a densidade de estados da MIP-177(Ti), bem como das estruturas dopadas MIP-177(Ti/M), foram calculadas com o mesmo funcional PBE que foi usado para a otimização da geometria. Além disso, o cálculo com o funcional híbrido HSE06 também foi realizado para prever a energia de *gap* de banda com mais precisão e comparado com os valores obtidos com PBE (Tabela 4). As energias de *gap* de banda fornecem informações sobre o comportamento de materiais semicondutoras, tais como as MOF. Os valores obtidos com o método PBE são substancialmente menores quando comparados aos calculados com o funcional híbrido HSE06, conforme esperado. Para o MIP-177(Ti) pura, as energias de *gap* de banda são iguais a 2,80 eV e 3,92 eV para PBE e HSE06, respectivamente. O valor de HSE06 é comparável ao obtido para outros materiais contendo Ti, como o *bulk* da anatase (3,2 eV) (Scanlon et al., 2013), anatase de tamanho nanométrico (3,4–3,9 eV) (Wang et al., 2014), MIL-125 (3,7 eV) (Hendon et al., 2013) e COK-69 (3,8 eV) (Bueken et al., 2015).

Tabela 4 – Comparação entre as energias de *gap* de banda (em eV) da MIP-177 e MIP-177(Ti/M), usando os funcionais PBE e HSE06

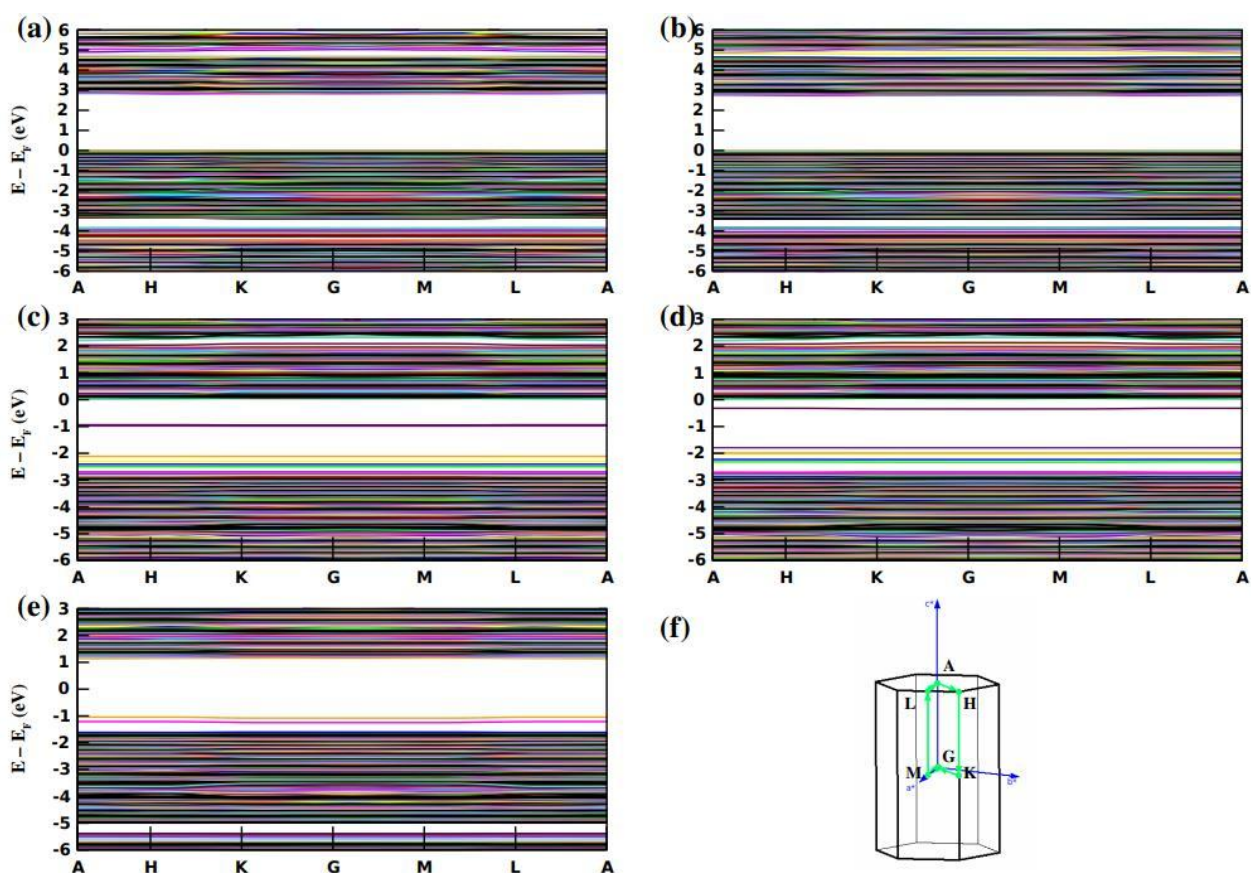
Método	MIP-177	MIP-177 (Ti/Zr ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{III})	MIP-177 (Ti/Fe ^{III})
PBE	2,80	2,72	1,13	1,45	2,18
HSE06	3,92	3,81	3,18	3,24	3,82

Fonte: Adaptado de Lima et al., 2023.

Espera-se que os band gaps usando o funcional HSE06 sejam os mais precisos para a investigar a influência da dopagem nas energias de *gap* de banda, uma vez que este funcional de troca e correlação apresenta adição parcial da interação de troca exata no potencial efetivo de Kohn-Sham. Portanto, a energia de *gap* de banda das estruturas dopadas usando ambos os funcionais seguem uma tendência semelhante ($Ru^{IV} < Ru^{III} < Fe^{III} < Zr^{IV}$), exceto por uma pequena diferença de 0,1 eV nos valores obtidos com funcional HSE06 para a MIP-177(Ti/M) contendo Zr^{IV} e Fe^{III}. Este funcional híbrido mostrou produzir uma concordância notável com as energias de *gap* óptico reportados experimentalmente (Fabrizio et al., 2022), especialmente para MOF. Esses resultados sugerem que o *gap* pode ser ajustado em uma ampla faixa de valores ao introduzir um metal dopante mesmo que em baixa concentração.

Uma vez que foi observada uma boa correlação qualitativa entre as energias de *gap* de banda descritas pelos funcionais PBE e HSE06, as estruturas de bandas para todas as configurações MIP-177(Ti/M) foram então construídas com a aproximação GGA-PBE. Todas as estruturas de bandas foram construídas a partir da amostragem de pontos *k* ao longo dos pontos de alta simetria da Primeira Zona de Brillouin, conforme proposto por Wang et al. (Wang et al., 2018). Os dados correspondentes são representados na figura 18. Dessa forma, pode-se notar que a dopagem de metais de transição afeta significativamente as energias na estrutura da banda quando comparado à estrutura de bandas da MIP-177(Ti). Além disso, a figura 18 também ilustra o surgimento de novas bandas eletrônicas na região do *gap* característico da estrutura pura (figura 18a), alterando assim o *gap* de banda das MOF dopadas com Ru e Fe.

Figura 18 – Estruturas de banda: (a) MIP-177(Ti), (b) MIP-177(Ti/Zr^{IV}), (c) MIP-177(Ti/Ru^{IV}), (d) MIP-177(Ti/Ru^{III}), (e) MIP-177(Ti/Fe^{III}) e (f) representação dos pontos *k* na primeira zona de Brillouin da rede hexagonal



Fonte: LIMA et al., 2023.

Nota: O nível de energia de Fermi foi fixado em zero.

Esta característica pode ser facilmente percebida no caso da MIP-177(Ti/Ru^{IV}) e MIP-177(Ti/Ru^{III}) (figuras 18c e 18d). As bandas do máximo da banda de valência (VBM) e do mínimo da banda de condução (CBM) para todas as estruturas da MIP-177 e MIP-177(Ti/M) investigadas são muito planas, devido aos grandes tamanhos das células unitárias. A estrutura da banda da MIP-177(Ti/Zr^{IV}) é muito semelhante à da MIP-177(Ti), e ambas têm *gap* indireto. Para a MIP-177(Ti), o *gap* de banda ocorre entre os pontos K e A, com valor de energia de 2,80 eV, enquanto a MIP-177(Ti/Zr^{IV}) apresenta uma transição de *gap* de banda entre os pontos G e A, com valor de energia de 2,72 eV. Para as estruturas de bandas com polarização de spin (sistemas dopados com Ru e Fe), o comportamento de banda plana impede a identificação da natureza da transição (direta ou indireta). Além disso, nessas estruturas são observadas o surgimento de estados intermediários, os quais promovem a diminuição dos valores da energia de *gap*.

Para investigar as contribuições nas estruturas de bandas, a densidade de estados (DOS), a densidade de estados projetada (PDOS) e as densidades dos orbitais de fronteira (bandas de valência e condução) foram determinados para as estruturas do estudo, conforme ilustrado na figura 19. É importante ressaltar que os cálculos foram realizados utilizando o método PBE. Para MIP-177(Ti), nota-se que a VBM é composta pelos estados dos átomos de oxigênio e carbono, enquanto os estados 3d do Ti contribuem principalmente para a CBM. A contribuição do ligante mdip pode ser vista claramente examinando densidade do orbital de fronteira da VBM, em que os lóbulos estão concentrados nos anéis aromáticos e, em menor extensão, nos átomos de oxigênio vizinhos. Além disso, observa-se que as maiores contribuições da CBM provêm do sítio Ti_h.

Comparado com a MIP-177(Ti) pura, o PDOS da MIP-177 dopada com Zr se mostra semelhante em termos do comportamento, ou seja, o fundo da CBM é dominado pelos estados dos átomos de carbono e oxigênio, enquanto o topo do VBM é composto, principalmente, por estados *d* localizados no átomo de Ti. Tal semelhança pode ser facilmente explicada pelo fato de que tanto o Zr quanto o Ti são metais de transição do grupo IV e possuem 4 elétrons de valência. Com relação à composição do CBM, a introdução de Zr aumenta ligeiramente as densidades dos estados do Ti. Este efeito pode ser correlacionado com a redução do valor do *gap* de banda. Vale ressaltar que a energia da densidade projetada do Ti na CBM é menor do que a correspondente na MOF de origem.

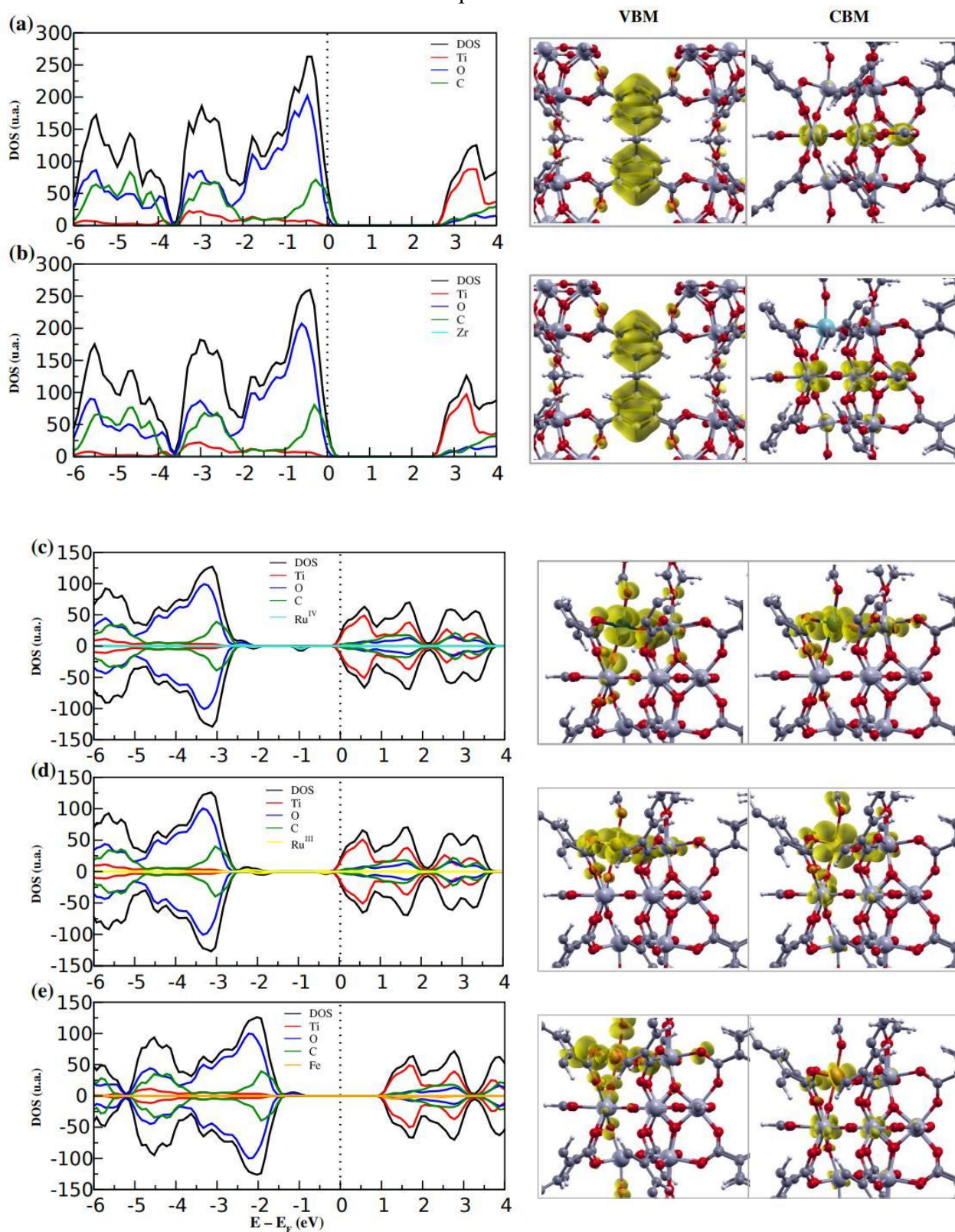
Para os sistemas MIP-177 dopados com Ru e Fe, o surgimento de estados intermediários pode ser atribuído, principalmente, ao maior número de elétrons de valência do metal dopante em comparação ao titânio. Nestes casos, o *gap* de banda é dividido em dois ou vários sub-*gaps* pela presença dessas bandas intermediárias (BI) (Liu et al., 2019), significando que diferentes transições eletrônicas podem ocorrer nas estruturas dopadas com Ru e Fe. A presença dos BI pode contribuir para a diminuição da energia necessária para transição da VBM para a CBM, o que pode impactar na eficiência de absorção óptica de fótons de baixa energia (Meng et al., 2013). Por outro lado, as BI

também atuariam como centros de recombinação, facilitando a recombinação do par elétron-buraco. A diferença entre os valores de energia de VBM ou CBM nas BI está relacionada à probabilidade de ocorrer essa recombinação. Comumente, esses estados são provenientes principalmente, de estados dos orbitais d dos dopantes metálicos e, por exemplo, a atividade fotocatalítica de luz visível do TiO₂ dopado resulta dos IBs parcialmente ocupados (Liao e Carter, 2013). As BI em MOF são responsáveis pela alta condutividade e baixa energia de absorção óptica da MOF Fe₂(BDT)₃, onde os orbitais desocupados do Fe^{III} aparecem como estados intermediários (Nath et al., 2021).

Para ambos os sistemas da MIP-177 dopada com Ru^{III} e Ru^{IV}, os resultados de PDOS mostram que todos os estados intermediários estão localizados próximos à CBM, o que pode reduzir a energia de transição nessas estruturas (figuras 19c e 19d). Para MIP-177(Ti/Fe), as BI estão localizados próximos à VBM, as quais reduzem a energia de transição. A diferença de energia entre VBM e BI é de cerca de $-1,0$ eV, enquanto a diferença de energia entre CBM e BI é aproximadamente 2 eV. Este fato sugere que a probabilidade de a combinação elétron-buraco ocorrer entre a VBM e a BI será maior do que entre CBM e BI. A análise de PDOS mostrou que os estados de energia intermediários são principalmente dominados pelos orbitais Ru $4d$ ou Fe $3d$ e O $2p$.

Dessa forma, a dopagem no *oxo-cluster* da MOF MIP-177 revela ser uma estratégia importante para o ajuste de *gap* de banda devido à introdução de mais elétrons de valência (bandas intermediárias), uma vez que os orbitais d de metais dopantes influenciam na redução do *gap*. Essa tendência pode ser observada, principalmente, nas substituições isomórficas por metais com elétrons d localizados, as quais introduziram novos estados eletrônicos no *gap* de banda (Muthukrishnan, et al., 2023; RASUL et al., 2022; IBRAIM et al., 2020; Méndez-Galvan et al., 2021) da estrutura do MIP-177. Este efeito não foi observado para a dopagem com Zr^{IV} e sim, para os sistemas contendo Fe^{III}, Ru^{III} e Ru^{IV}, os quais apresentam elétrons desemparelhados que geram esses estados e, conseqüentemente, produzem novos *gaps* de energia.

Figura 19 – Densidade de estados (DOS) e densidade de estados porjetada (PDOS) de (a) MIP-177(Ti), (b) MIP-177(Ti/Zr^{IV}), (c) MIP-177(Ti/Ru^{IV}), (d) MIP-177(Ti/Ru^{III}), (e) MIP-177(Ti/Fe^{III}). Ao lado, os orbitais de fronteira da banda de valência (VBM) e da banda de condução (CBM) são mostrados para cada sistema



Fonte: Adaptado de Lima et al., 2023.

Nota: O nível de energia de Fermi foi fixado em zero. O valor de isosuperfície foi de 0,003 Bohr³⁻.

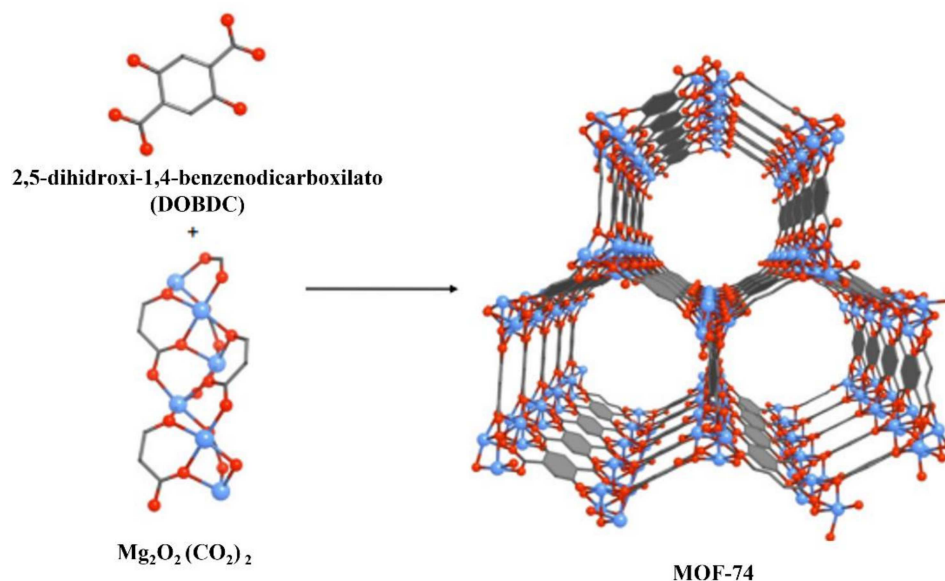
5.2 INVESTIGAÇÃO DE REDES METALORGÂNCIAS COMO POTENCIAIS ADSORVENTES DE COMPOSTOS SULFURADOS

Para este estudo, as MOF foram selecionadas com base em suas características estruturais (elevada porosidade) e químicas (estabilidade em H₂S e H₂O) reportadas pela literatura, a citar: MOF-74(Mg), MOF-74(Mg) ativada, MIL-125(Ti), UiO-66(Zr), UiO-66-NO₂(Zr) e MIL-53-TDC(Al). Dessa forma, esses materiais se mostram bons candidatos à adsorventes estáveis para redução de emissões atmosféricas de compostos sulfurados (H₂S, COS, etanotiol, 2-propanotiol e dimetil dissulfeto), existentes nas unidades de gás ácido.

5.2.2 Construção dos modelos das redes metalorgânicas

A rede metalorgânica MOF-74(Mg) possui fórmula molecular Mg₂(dobdc) (Dietzel et al., 2009; LEI et al., 2023), em que o cátion de magnésio pertence à uma série isorecticular de MOF também conhecidas como CPO-27-M e M-MOF-74 (M = cátion do metal) (Dietzel et al., 2005; Rosi et al., 2005). A estrutura tridimensional da MOF é constituída por poros hexagonais unidimensionais ao longo do eixo *c*, onde os ligantes 2,5-dihidroxi-1,4-benzenodicarboxilato (dobdc) formam as paredes dos canais, enquanto os seis vértices das paredes dos poros correspondem aos cátions de metais bivalentes coordenados ao ligante (figura 20), cujo diâmetro e volume de poro são 15 Å e 0,53 cm³ g⁻¹, respectivamente (Chaemchuen et al. 2018).

Figura 20 – Estrutura cristalina da MOF MOF-74(Mg)



Fonte: Adaptado de Glover et al, 2011.

Nota: Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em cinza e O em vermelho. Todos os átomos de hidrogênio são omitidos para maior clareza.

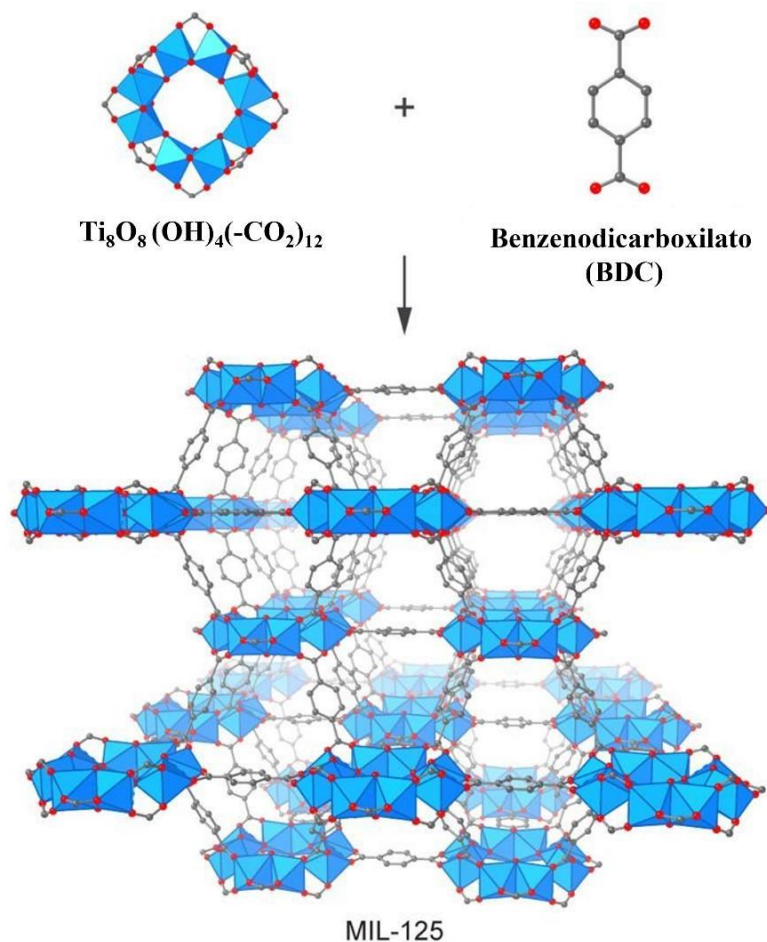
A característica mais proeminente da MOF-74 são os locais de metal aberto de alta densidade no canto do poro hexagonal. Em geral, as moléculas de solvente são coordenadas com os íons metálicos na sexta posição da estrutura do MOF-74 durante a cristalização. Os solventes coordenados podem ser removidos por troca de solvente ou calor para gerar locais de metal abertos expostos. Liu et al. (Liu et al., 2017) revelaram que os sítios coordenadamente insaturados (CUS) fazem com que essa MOF apresente uma forte interação entre os sítios de magnésio e o sulfeto de hidrogênio, através do átomo de enxofre, se comparada a interação com as moléculas de dióxido de carbono. Além disso, a performance de captação de H₂S dessa MOF se mantém após o segundo ciclo de adsorção.

A célula unitária convencional da MOF-74(Mg) pertence ao grupo espacial *R-3* e pode ser reduzida a uma primitiva trigonal do grupo *P-3*. Neste processo, a representação da estrutura cristalina do sólido é reduzida em um terço. A tabela 5 mostra a comparação entre os parâmetros de rede experimental e simulados para a MOF-74(Mg) em sua forma pós-sintética e ativada.

A MOF MIL-125(Ti) tem fórmula mínima Ti₈O₈(OH)₄(BDC) e exibe uma estrutura cristalina tetragonal (grupo espacial *I4/m*) e parâmetros de rede $a = b = 18,654 \text{ \AA}$, $c = 18,1440 \text{ \AA}$ e volume igual à $3196,67 \text{ \AA}^3$ (Dan-Hardi et al., 2009). A MOF constituída por octaedros de TiO₅(OH), os quais se conectam entre si originando octâmeros cíclicos (figura 21). Cada octâmero se liga à 12 SBU adjacentes, através dos ligantes BDC. A rede tridimensional dispõe de dois tipos de canais, um octaédrico e outro tetraédrico, com poros acessíveis ($12,55 \text{ \AA}$ e $6,13 \text{ \AA}$). Com o intuito em reduzir os custos computacionais, sua célula foi reduzida para uma célula cúbica ($a = b = c = 16,009 \text{ \AA}$) e a comparação com os valores simulados são apresentados na tabela 5.

Os experimentos de adsorção de nitrogênio com o método BET, indicaram uma área superficial específica e um volume de poro livre de $1150(2) \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $0,65(2) \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente (DAN-HARDI et al., 2017). Vaesen et al. (Vaesen et al., 2013) estudaram a co-adsorção de CO₂ e H₂S a partir do biogás e gás natural na MIL-125(Ti) e na MOF funcionalizada com grupo amino, MIL-125(Ti)-NH₂. Os autores descobriram que ambos os materiais exibiam alta seletividade de H₂S/CH₄ e CO₂/CH₄, sem perda na capacidade de adsorção de CH₄ após exposição a H₂S. Portanto, a MIL-125(Ti) foi escolhida como uma candidata em potencial para capturar os contaminantes, uma vez que apresenta boa adsorção de H₂S e estabilidade na presença de H₂S e de vapor de água (Mounfield et al., 2016).

Figura 21 – Estrutura cristalina da MOF MIL-125(Ti)

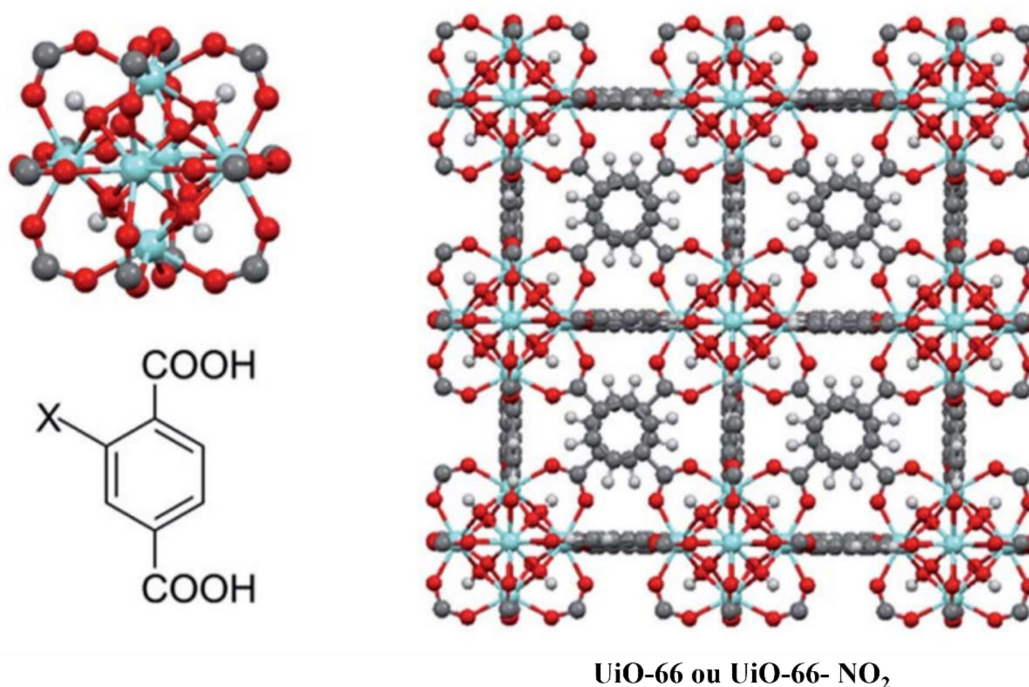


Fonte: Adaptado de Nguyen, 2021.

Nota: Legenda de cores dos átomos: Ti em azul, C em cinza e O em vermelho. Todos os átomos de hidrogênio são omitidos para maior clareza.

A estrutura tridimensional da UiO-66 é construída por clusters $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{COO})_{12}]$ coordenados à doze ligantes 1,4-benzodicarboxilato (BDC), onde cada átomo de zircônio está coordenado à oito ligantes, conforme ilustrado na figura 22. A UiO-66(Zr) possui uma área específica de Brunauer, Emmett e Teller (BET) de $1290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poro de $0,49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Chaemchuen et al., 2018). As cavidades microporosas, octaédrica localizada no centro, rodeada por oito cavidades tetraédricas, possuem diâmetro de poro de aproximadamente 8 e 11 Å, respectivamente.

Figura 22 – Estrutura cristalina da MOF UiO-66(Zr) e UiO-66(Zr)-NO₂



Fonte: Adaptado de Gong et al, 2018.

Nota: Legenda de cores dos átomos: Zr em azul, C em cinza, O em vermelho e H em branco.

O modelo para a UiO-66(Zr) foi construído por meio dos dados cristalográficos do arquivo CIF disponível na literatura (Cavka et al., 2008). A estrutura cristalina da UiO-66(Zr) pertence ao sistema cristalino cúbico de face centrada e ao grupo espacial $F-43M$. Dessa forma, foi possível redefinir os parâmetros da célula unitária inicial ($a = b = c = 20,70 \text{ \AA}$) usando o conjunto simétrico de vetores primitivos, onde o novo volume unitário de célula é quatro vezes menor que o volume anterior. Esse processo de redução é interessante porque diminui o número de átomos a serem avaliados (de 456 átomos para 114 átomos) e consequentemente, o custo computacional envolvendo os cálculos de pós-processamento desta MOF.

A MOF UiO-66(Zr) também pode ser sintetizada usando o ligante H₂BDC com diferentes grupos funcionais, estudos demonstram melhora de propriedades físico-químicas e, principalmente, vantagens na captura e separação de gases (Rada et al., 2016). A UiO-66(Zr) mostrou capacidades promissoras na adsorção de contaminantes orgânicos como corantes orgânicos (LIU et al., 2023) e de poluentes inorgânicos, tais como metais pesados (Saleem et al., 2016).

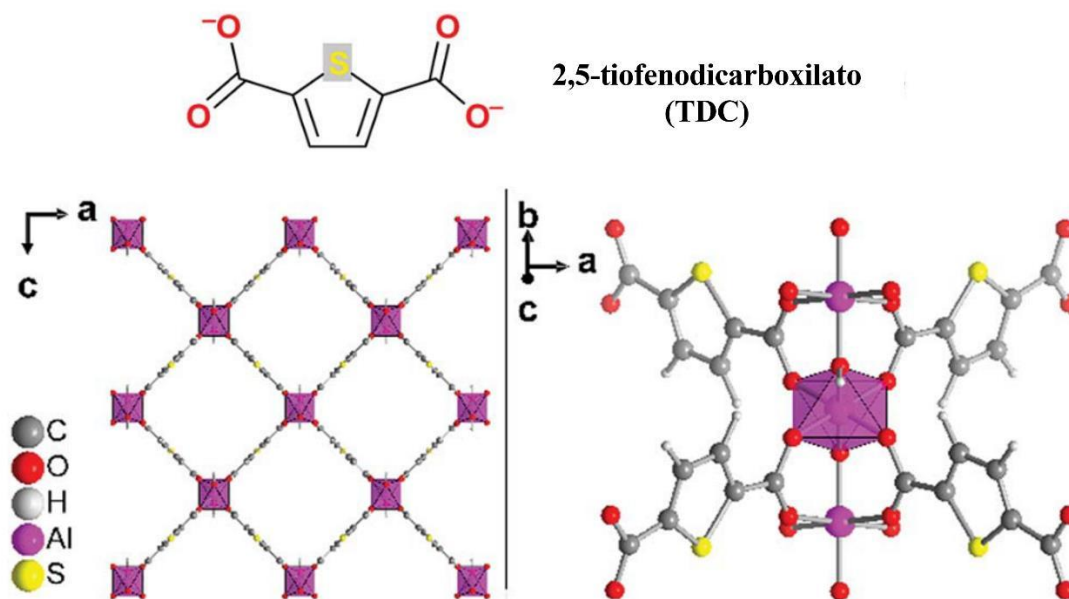
A UiO-66(Zr)-NO₂ possui uma boa capacidade de adsorção de CO₂, no entanto, a capacidade é semelhante a UiO-66(Zr). A funcionalização do ligante orgânico com grupo nitro aumenta a característica hidrofílica e os padrões de DRX mostram que UiO-66(Zr)-NO₂ é isoestrutural ao material de origem, UiO-66(Zr) (figura 22). As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram determinada à 77 K e a área BET foram reportadas e verificou-se que a funcionalização promove a

diminuição da área e do volume de poro ($771 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente) (Rada et al., 2015). Apesar disso, a UiO-66(Zr)-NO₂ também foi selecionada como candidata a adsorvente de contaminantes sulfurados, uma vez que a capacidade de adsorção pode ser influenciada pela presença de sítios com maior acidez de Lewis, por meio de interações eletrostáticas preferenciais entre as moléculas de interesse e os grupos nitro (Vermoortele et al., 2012).

A MIL-53 pertence a uma família de MOF bem conhecida por sua flexibilidade estrutural e pela grande variedade de íons metálicos e ligantes orgânicos funcionalizados que podem ser inseridos na rede. O efeito de respiração estrutural é característico da topologia desta rede, sendo uma propriedade relevante para peneiramento molecular e adsorção seletiva (Millange e Walton, 2018). Especificamente, a MIL-53(Al)-TDC é altamente robusta para a captura de H₂S. A MOF demonstra a maior capacidade de adsorção ($18,1 \text{ mmol g}^{-1}$) de H₂S frente aos outros adsorventes mais conhecidos. A estabilidade química foi avaliada pelas técnicas de caracterização de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura e, por experimentos de ciclos de adsorção-dessorção. Foi observado experimentalmente a formação de ligações de hidrogênio entre as próprias moléculas de H₂S, confinadas nos poros das MOF, como também a interação das moléculas de H₂S com os grupos μ -OH presentes na SBU (Zárate et al., 2019).

A estrutura tridimensional da MIL-53(Al)-TDC é construída de infinitas cadeias de $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ conectadas aos ligantes 2,5-tiofenodicarboxilato (TDC). A célula unitária da estrutura MIL-53(Al)-TDC é mostrada na Figura 17a. Os octaedros de AlO_6 estão dispostos em cadeias, nas quais dois octaedros compartilham átomos de oxigênio m -OH. As cadeias são interligadas pelo ligante TDC, originando canais de formato quadrado ao longo do eixo b (Figura 23). Estes canais têm um diâmetro de aproximadamente $8,0 \times 8,2 \text{ \AA}$ (Figura 17b). A estrutura dessa MOF exibe uma estrutura cristalina ortorrômbica (grupo espacial $Pnma$) e parâmetros de rede $a = 14,63 \text{ \AA}$, $b = 6,557 \text{ \AA}$ e $c = 14,73 \text{ \AA}$ e volume igual à $1412,36 \text{ \AA}^3$. Os experimentos de adsorção de nitrogênio com o método BET indicaram uma área específica de $1150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um volume de poro livre de $0,48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tschense et al., 2017).

Figura 23 – Estrutura cristalina da MOF MIL-53-TDC(Al)



Fonte: Adaptado de Tannert et al, 2018.

Após a construção e redução do modelo foram realizados os cálculos de otimização de geometria utilizando o funcional PBE-D3, indispensáveis no estudo de adsorção de moléculas em materiais porosos. A tabela 5 mostra a comparação dos parâmetros simulados em relação aos dados experimentais. Para todos os cálculos de otimização de geometria, o funcional de troca e correlação, que computa as interações de van der Waals, foi capaz de descrever os parâmetros de rede, apresentando erros relativos menores que 1%, os quais indicam confiabilidade no modelo otimizado.

Tabela 5 – Comparação entre os parâmetros de rede experimental e simulado das MOF: MOF-74(Mg), MOF MOF-74(Mg) ativada, MIL-125(Ti), UiO-66(Zr) e UiO-66-NO₂(Zr). O valor do erro relativo, em porcentagem, é apresentado entre parênteses

Parâmetros de rede	MOF-74(Mg)		MOF-74(Mg) ativada		MIL-125(Ti)	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
a (Å)	15,2	15,1 (0,66)	15,2	15,1 (0,66)	16,24	16,24 (0,00)
b (Å)	15,2	15,1 (0,66)	15,2	15,1 (0,66)	16,24	16,24 (0,00)
c (Å)	15,2	15,1 (0,66)	15,2	15,1 (0,66)	16,24	16,24 (0,00)
α (°)	118,0	117,8 (0,17)	118,0	117,8 (0,17)	108,57	108,58 (0,01)
β (°)	118,0	117,7 (0,25)	118,0	117,8 (0,17)	108,57	108,58 (0,01)
γ (°)	118,0	117,7 (0,25)	118,0	117,8 (0,17)	111,28	111,27 (0,01)
V (Å ³)	1322,4	1322,4 (0,7)	1322,4	1305,5 (1,3)	3295,0	3295,1 (0,0)
Parâmetros de rede	UiO-66(Zr)		UiO-66-NO ₂ (Zr)			
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico		
a (Å)	14,7	14,8 (0,68)	14,75	14,8 (0,68)		
b (Å)	14,7	14,8 (0,68)	14,75	14,8 (0,68)		
c (Å)	14,7	14,8 (0,68)	14,75	14,8 (0,68)		
α (°)	60,0	60,0 (0,00)	60,0	60,0 (0,00)		
β (°)	60,0	60,0 (0,00)	60,0	60,0 (0,00)		
γ (°)	60,0	60,0 (0,00)	60,0	60,0 (0,00)		
V (Å ³)	2247,7	2280,7 (1,4)	2251,0	2288,2 (1,6)		

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

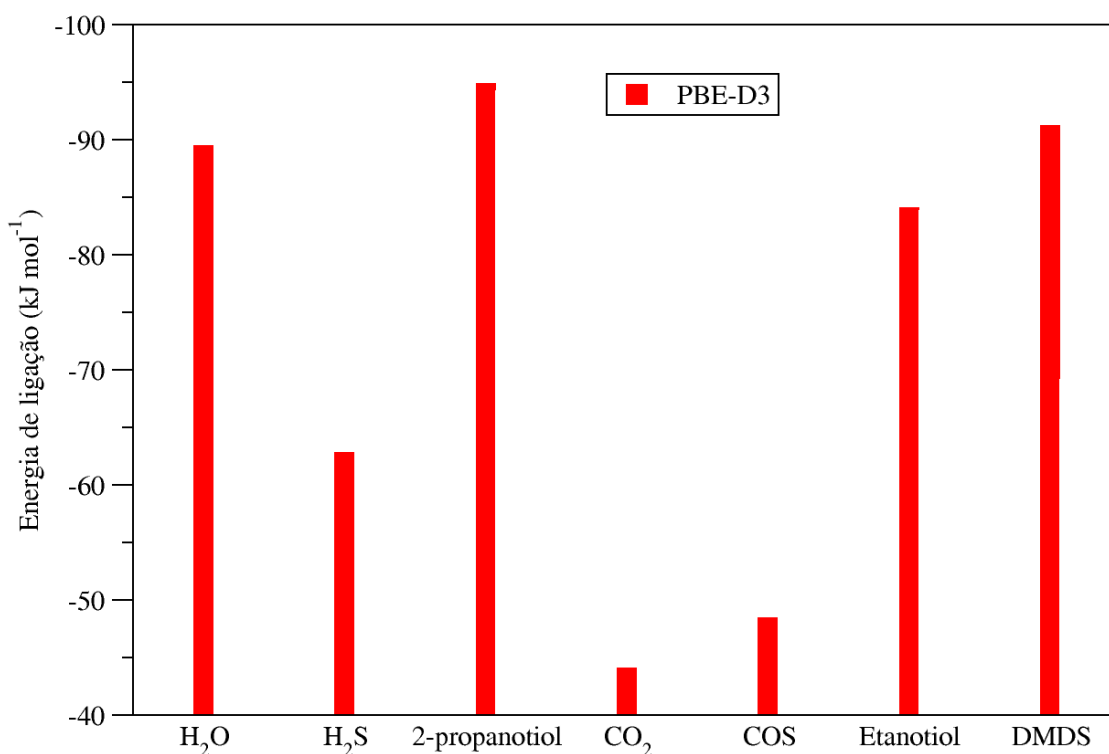
5.2.3 Avaliação da adsorção molecular nas redes metalorgânicas selecionadas

Os diferentes sítios presentes nos poros de cada MOF foram avaliados no estudo da adsorção dos contaminantes sulfurados de interesse. Para isso, foi investigado as possíveis interações entre os compostos contendo enxofre e a cavidade de cada MOF. As interações que foram consideradas pelos cálculos são: interação ácido-base, formação de ligação de coordenação, ligação de hidrogênio e forças de van der Waals (Hasan e Jung, 2015). Dessa forma, as moléculas de H₂O, H₂S, CO₂, COS, 2-propanotiol, dimetil-dissulfeto (DMDS) e etanotiol foram posicionadas nos diferentes sítios identificados na cavidade porosa das MOF selecionadas.

As energias totais de cada configuração foram avaliadas e determinadas as estruturas mais estáveis para cada sistema MOF:molécula. Nesta etapa, foi avaliado somente a interação de uma molécula por célula unitária de cada MOF. A partir das estruturas mais estáveis, foi calculado as energias de adsorção (energias de ligação) de cada sistema utilizando o método PBE-D3, que computa a contribuição das interações de dispersão presentes no processo. Dessa forma, a energia de adsorção foi determinada de acordo com a equação (48).

A figura 24 ilustra as energias de adsorção das sete moléculas na MOF-74(Mg) ativada. De acordo com os resultados, a seguinte tendência de seletividade é observada: 2-propanotiol > DMDS > H₂O > etanotiol > H₂S > COS > CO₂.

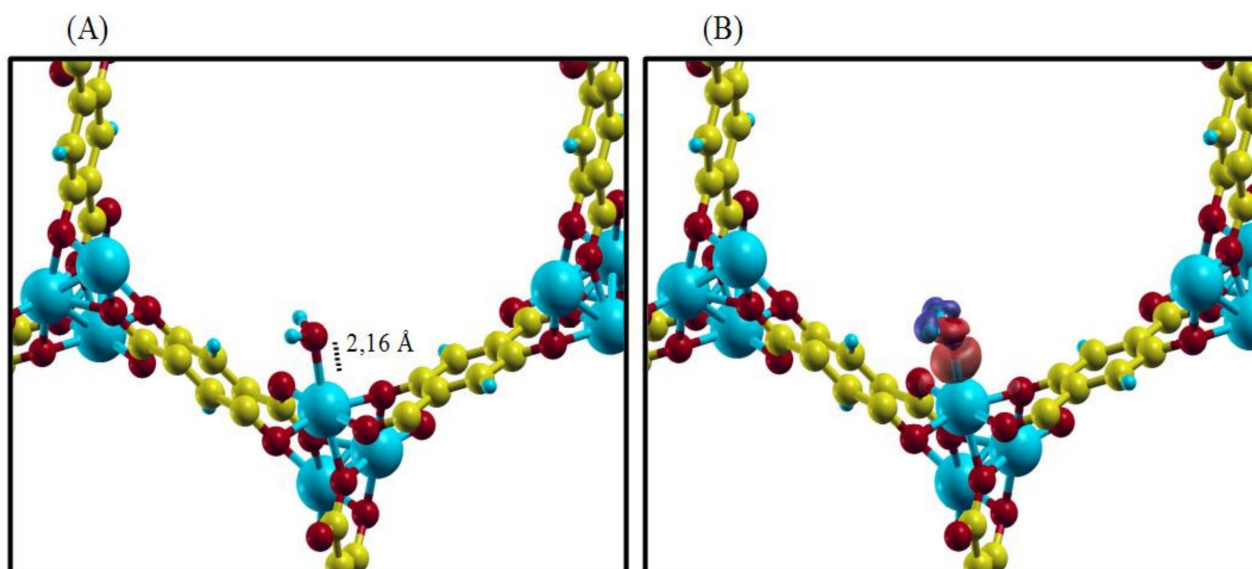
Figura 24 – Energias de ligação (kJ mol⁻¹) na MOF-74(Mg) ativada



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Para todas as simulações de adsorção, as moléculas interagiram fortemente com o sítio CUS, com distâncias de ligação menores que 3 Å, como pode ser visto nas figuras 25 a 31, correspondentes às otimizações de geometria por PBE-D3. O CO₂ mostrou a menor energia de interação, o que é desejável para uma linha de gás ácido. Após a otimização de geometria, a molécula de água adsorvida se coordena ao sítio instaurado de magnésio, como pode ser observado na Figura 25. A distância de ligação de 2,16 Å entre a molécula de água e o átomo de magnésio é aproximadamente a mesma distância observada para a molécula de água que está coordenada na MOF-74(Mg). Por outro lado, as configurações mais estáveis para a adsorção das moléculas sulfuradas revelam que o 2-propanotiol e o sulfeto de hidrogênio apresentam maiores distâncias de ligação S–Mg (2,77 – 2,72 Å), se comparadas com a molécula de água. É importante destacar que as moléculas de sulfeto de hidrogênio e 2-propanotiol foram posicionadas próximas ao sítio insaturado de magnésio, com distâncias em torno de 2,0 Å, e se distanciam até atingir as configurações reportadas nas figuras 26 e 27.

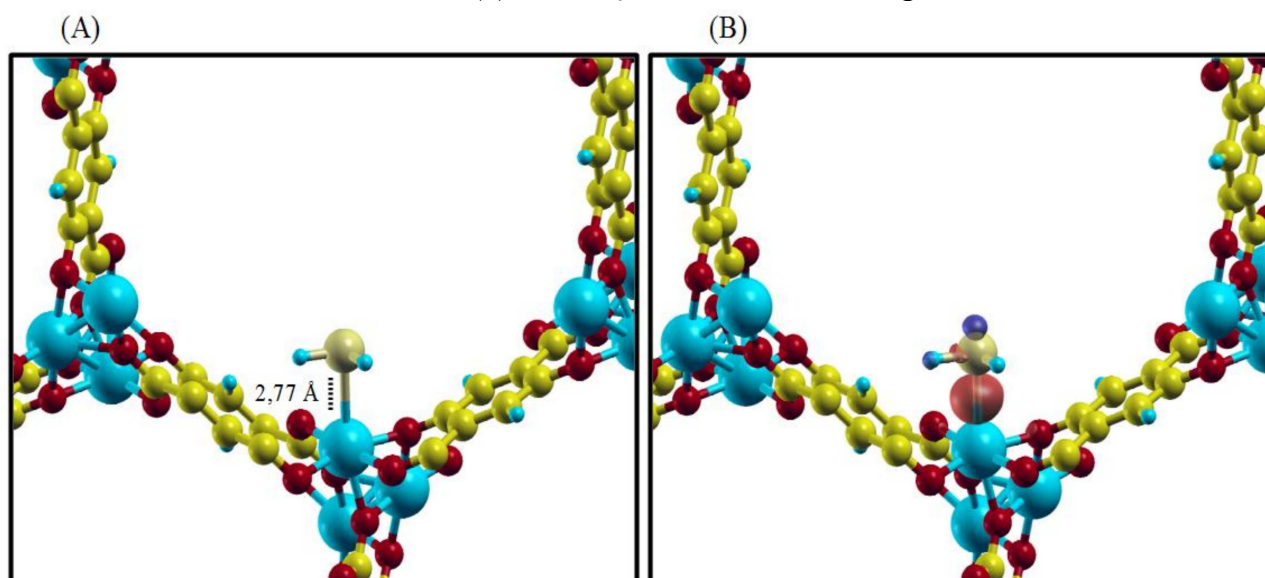
Figura 25 – (a) Interação da molécula de H₂O com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,003 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

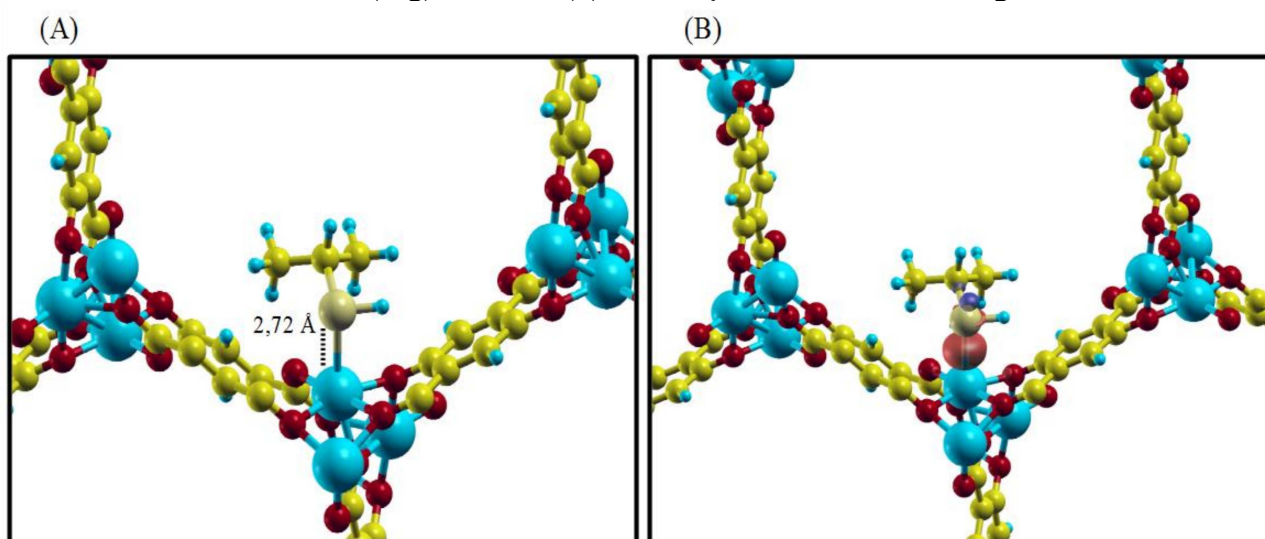
Figura 26 – (a) Interação da molécula de H₂S com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,003 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Figura 27 – (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

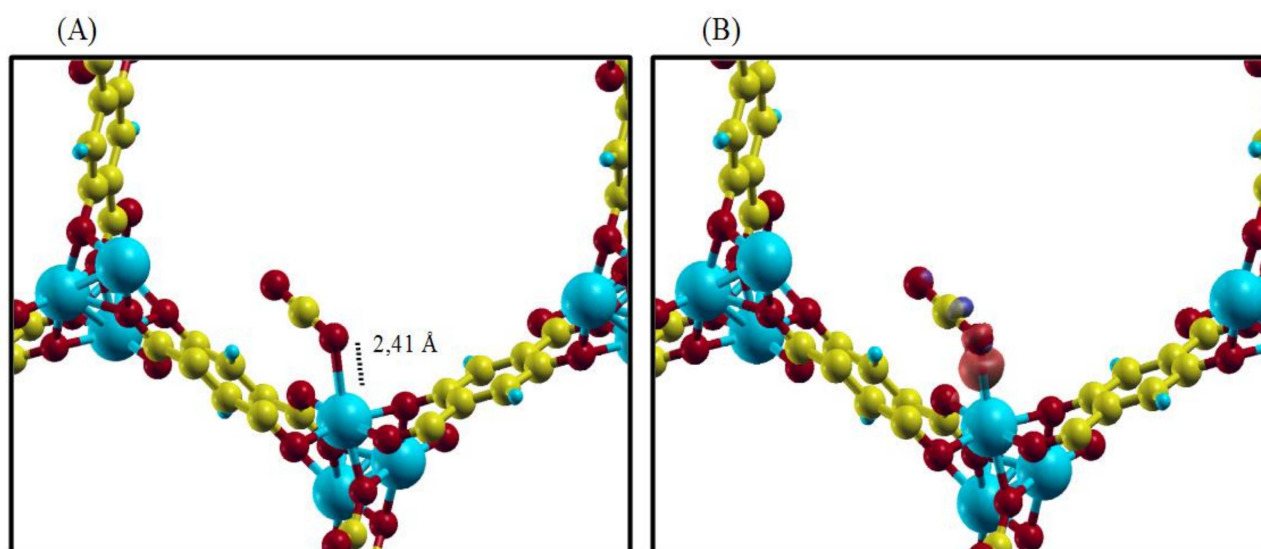
Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,003 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

O tamanho das moléculas pode favorecer o mecanismo de adsorção devido à maior acessibilidade ao sítio de Mg coordenadamente insaturado. Por isso, moléculas pequenas como CO₂ e COS apresentam menores distâncias de ligação, sendo de 2,41 e 2,37 Å para Mg–O_{CO2} e Mg–O_{COS}, conforme ilustradas nas figuras 28 e 29. No caso do COS, havia duas formas de interação possível com o sítio insaturado e Mg, através do átomo de enxofre ou oxigênio. As energias totais relativas

entres as duas configurações mostraram que a interação Mg–O_{CO2} mostrou-se a mais favorável.

O ângulo de orientação destas moléculas em relação ao local de adsorção (O_{adsorvente}–Mg–O_{adsorbato}) apresentaram valores aproximados, 93,8°, por serem quimicamente similares. Antes do processo de adsorção, ambas as moléculas, na sua forma livre, são lineares (ângulo de ligação de 180°, O–C–O e O–C–S) e a interação das mesmas com a MOF resulta em uma pequena mudança em seus ângulos de ligação, sendo 177,6° e 177,9° para CO₂ e COS, respectivamente.

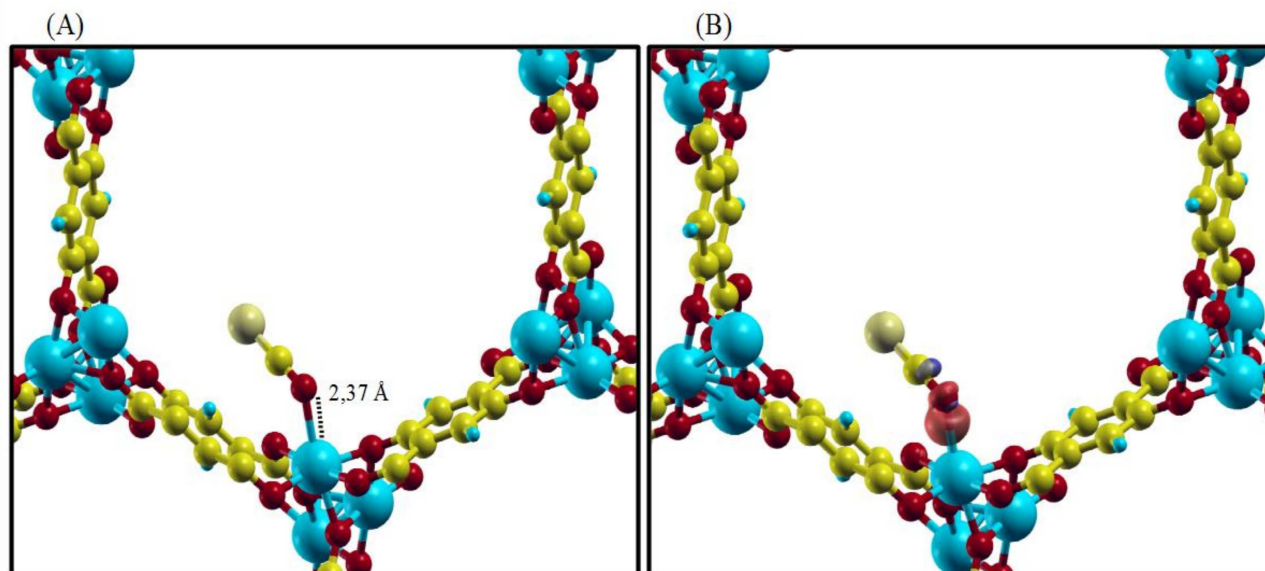
Figura 28 – (a) Interação da molécula de CO₂ com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,003 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

Figura 29 – (a) Interação da molécula de COS com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

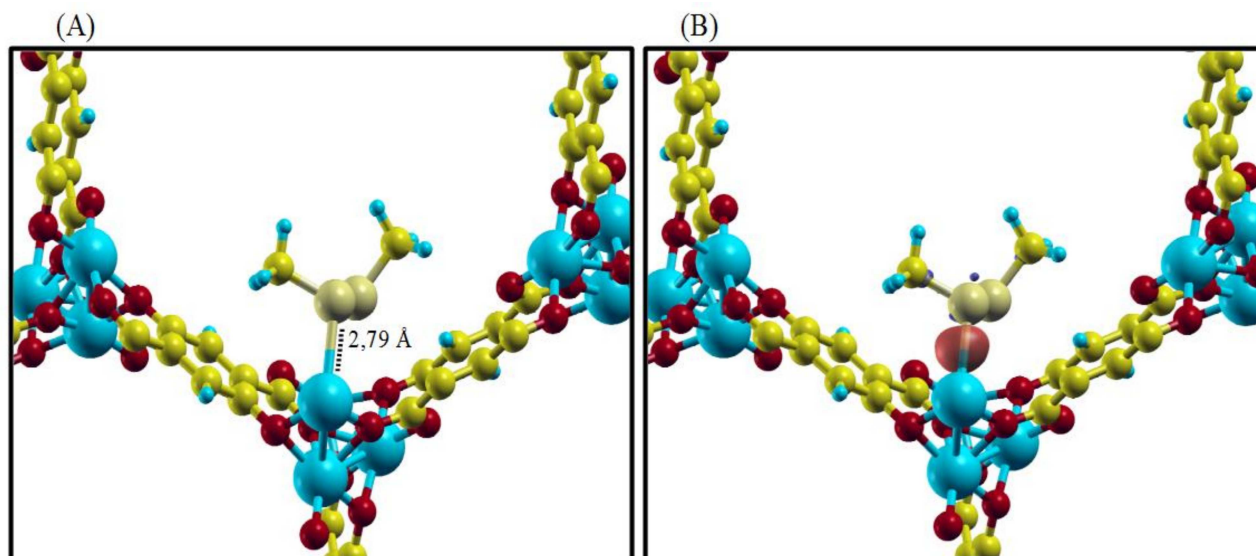
Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

A presença de grupos metila e etila podem promover um impedimento estérico e dificultar a interação dos átomos de enxofre da molécula com o sítio metálico insaturado da MOF-74(Mg) na forma ativada. As figuras 30 e 31 mostram as geometrias mais estáveis para estas adsorções, bem como as distâncias Mg–S, sendo $2,79 \text{ \AA}$ para DMDS e $2,72 \text{ \AA}$ para o etanotiol. Apesar da contribuição de ligações de hidrogênio dos grupos metila e etila com os átomos de oxigênio da SBU, nota-se uma repulsão eletrostática devido a interação destes átomos de oxigênio com o segundo átomo de enxofre da estrutura do DMDS.

Após a adsorção na MOF-74 ativada, a flexibilidade estrutural presente no DMDS permitiu maior liberdade durante a otimização de sua geometria, o que levou a desvios maiores nos ângulos de ligação ($1,4^\circ$). Por outro lado, a molécula etanotiol permaneceu praticamente com a mesma geometria, apresentando um desvio de apenas $0,5^\circ$. A adsorção do etanotiol forma um ângulo S–Mg–O_{adsorvente} de $90,2^\circ$ com o sítio de Mg. Em contrapartida, a molécula de DMDS está orientada à $80,4^\circ$ pelas ligações S–Mg–O_{adsorvente}, evidenciando uma menor aproximação com o sítio metálico insaturado.

Os perfis de diferença de densidade de carga para todas as moléculas foram similares com lóbulos de acúmulo de carga (lóbulos vermelhos) entre os átomos de Mg e oxigênio de H₂O, CO₂ e COS e enxofre das moléculas sulfuradas e H₂S. No caso das moléculas sulfuradas, certas redistribuições de carga podem ser observadas nos adsorvatos, mostrando a influência da MOF nas mesmas.

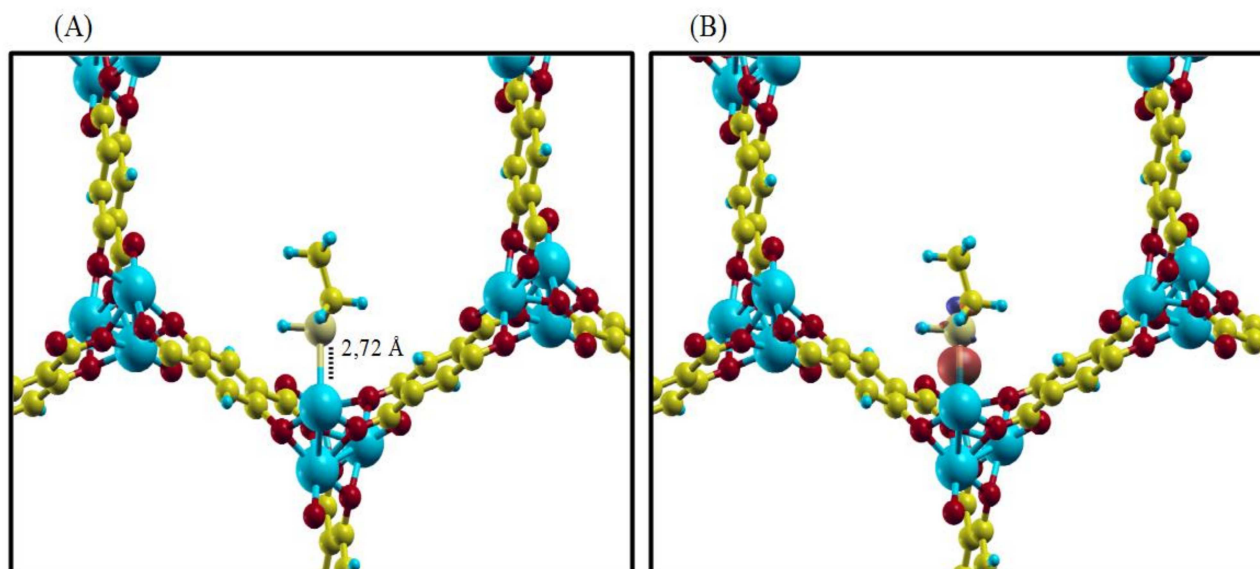
Figura 30 – (a) Interação da molécula de DMDS com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

Figura 31 – (a) Interação da molécula de etanotiol com o centro metálico aberto (CUS) da MOF-74(Mg) ativada e (b) Diferença de densidade de carga



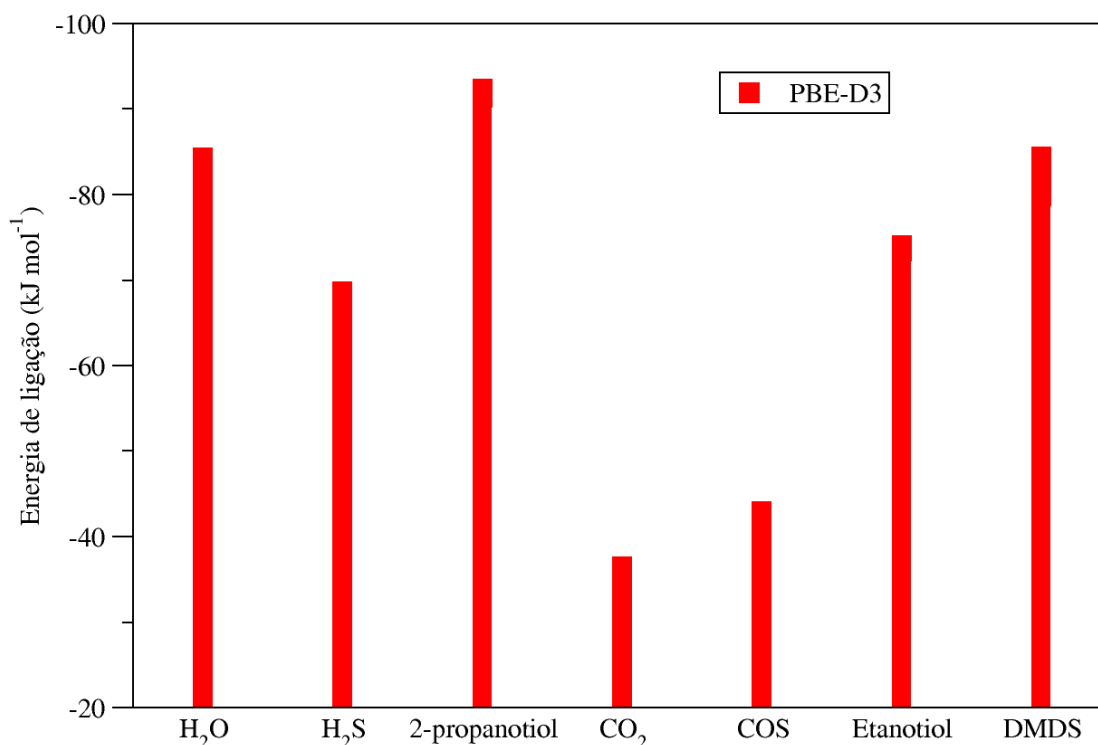
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Após as simulações das adsorções na MOF-74(Mg) ativada, o mesmo estudo foi realizado para a forma desativada, com uma molécula de H_2O coordenada a cada sítio CUS. A figura 32 apresenta a comparação entre as energias de adsorção das 7 moléculas na MOF-74(Mg) desativada, prevendo uma

seletividade de adsorção semelhante: moléculas sulfuradas: 2-propanotiol > H₂O > DMDS > etanotiol > H₂S > COS > CO₂.

Figura 32 – Energias de ligação (kJ mol⁻¹) na MOF-74(Mg) desativada



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Todas as moléculas interagiram com a H₂O coordenada ao CUS, com distâncias interatômicas menores que 3 Å, como pode ser visto nas figuras 33 – 39, correspondentes às otimizações de geometria por PBE-D3. As diferenças de densidade de carga entre os adsorvatos e a MOF estão representadas ao lado das figuras com as principais distâncias.

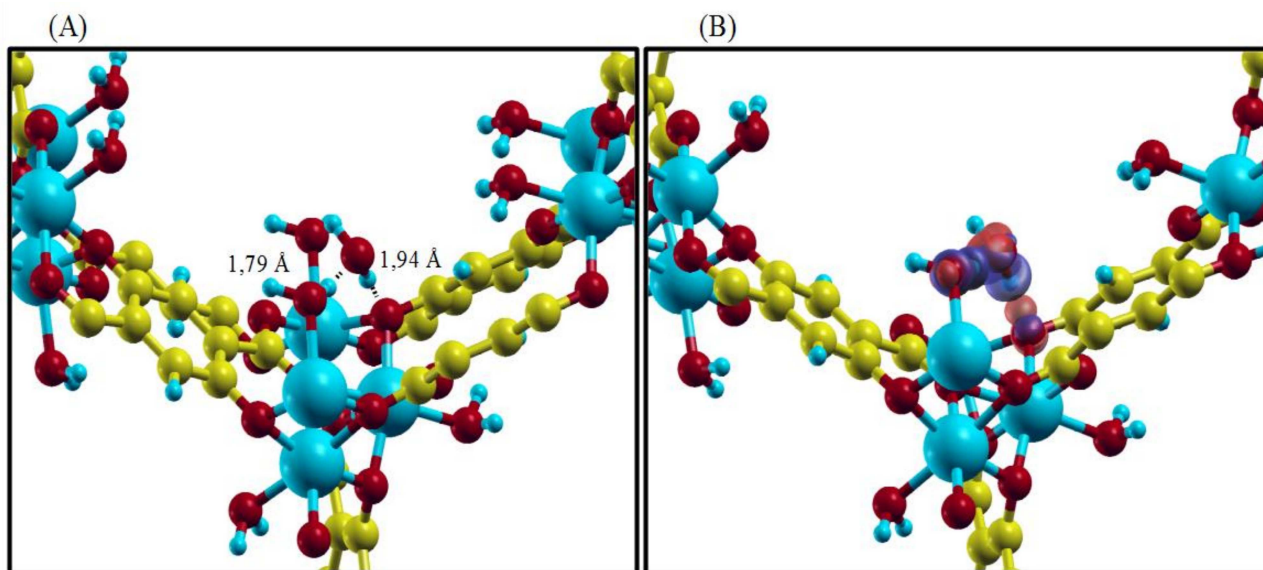
As figuras 33 – 35 ilustram as configurações mais estáveis das moléculas H₂O, H₂S e 2-propanotiol adsorvidas na MOF-74(Mg) após a otimização de geometria. Pode-se observar que as moléculas (H₂O, H₂S e 2-propanotiol) estão preferencialmente localizadas próximas da SBU e apresentam distâncias em torno de 1,8 – 2,4 Å. As diferenças de densidade de carga demonstram uma interação, em formato de dipolo, entre as H₂O coordenadas na MOF e os adsorvatos. No caso das moléculas de H₂O e H₂S, percebe-se ainda uma interação de dipolo entre os átomos de hidrogênio dos adsorvatos com os átomos de oxigênio da MOF. Deve-se salientar que, no caso do 2-propanotiol, o valor de contorno dos lóbulos de diferença de densidade de carga é inferior ao das outras moléculas (H₂O e H₂S), indicando que as interações eletrostáticas permanentes entre adsorvato/adsorvente são mais fracas.

Analisando a configuração mais estável adquirida pela água (H₂O), nota-se que a molécula está interagindo com o átomo de hidrogênio da água que está coordenada ao sítio de magnésio e com o átomo de oxigênio do ligante. Ambas as interações podem ser classificadas como ligações de hidrogênio de caráter moderado, visto que as distâncias de ligação $O_{adsorvente} - H_{adsorvente} \cdots O_{adsorbato}$ e $O_{adsorbato} - H_{adsorbato} \cdots O_{adsorvente}$ são de aproximadamente 1,79 e 1,94 Å, respectivamente (AHMED e JHUNG, 2016). As distâncias entre as ligações H–O e o ângulo de ligação H–O–H da molécula adsorvida foram medidos e não apresentaram modificações significativas quando comparados a molécula isolada no vácuo.

A molécula de sulfeto de hidrogênio (H₂S) se estabiliza no mesmo sítio reportado acima para a molécula de água. No entanto, neste caso as interações adsorbato/adsorvente podem ser classificadas como ligações de hidrogênio de caráter fraco, onde as distâncias de ligação $O_{adsorvente} - H_{adsorvente} \cdots S_{adsorbato}$ e $S_{adsorbato} - H_{adsorbato} \cdots O_{adsorvente}$ são 2,26 e 2,04 Å, respectivamente (AHMED e JHUNG, 2016). As interações entre o sulfeto de hidrogênio e a MOF-74(Mg) fazem com que as distâncias de ligação S–H e o ângulo H–S–H da molécula sofram pequenos desvio de 1,35 Å para 1,38 Å e 92,0° para 92,7°, respectivamente.

Com relação a adsorção do 2-propanotiol, a estrutura energeticamente mais favorável é caracterizada por interações entre o átomo de enxofre da molécula e os átomos de hidrogênio das duas moléculas de água localizadas em diferentes SBU. Assim, da mesma forma que para a água e para o sulfeto de hidrogênio, o mecanismo de adsorção do 2-propanotiol na MOF-74(Mg) se baseia em ligações de hidrogênio, visto que ambas as interações $O_{adsorvente} - H_{adsorvente} \cdots S_{adsorbato}$ são ligações de hidrogênio de caráter fraco, com distâncias de ligação de 2,26 e 2,39 Å (Ahmed e Jung, 2016). Essas interações não ocasionam desvios nos ângulos e nas distâncias de ligação quando comparados à molécula isolada, como o relatado na literatura para a fisissorção de moléculas na cavidade porosa das MOF (SOARES et al., 2016).

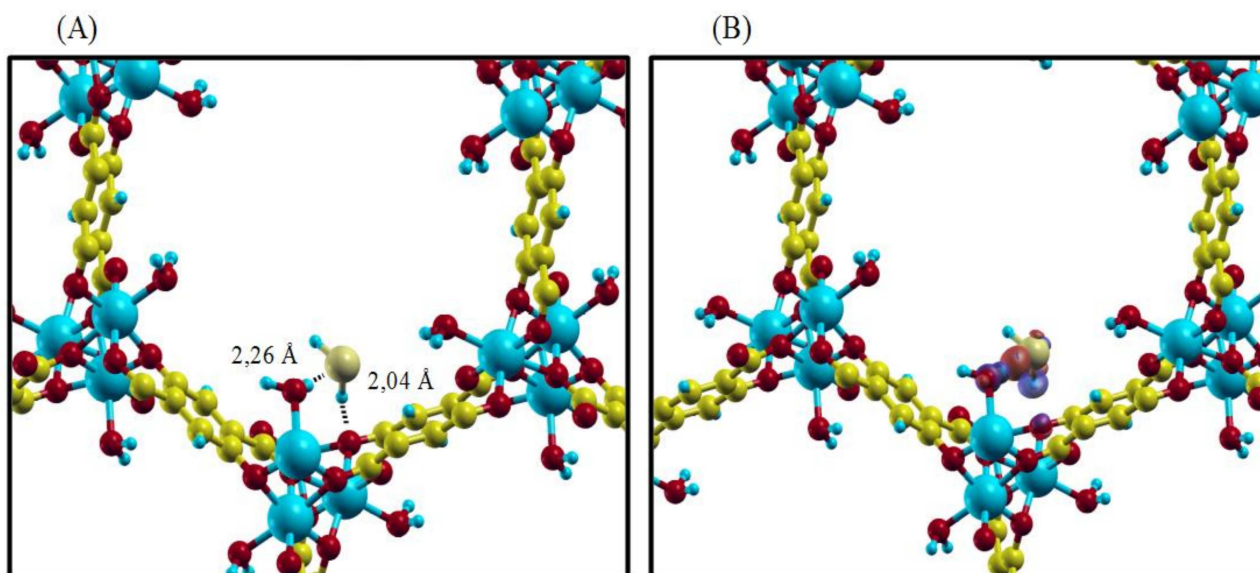
Figura 33 – (a) Interação da molécula de H₂O com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

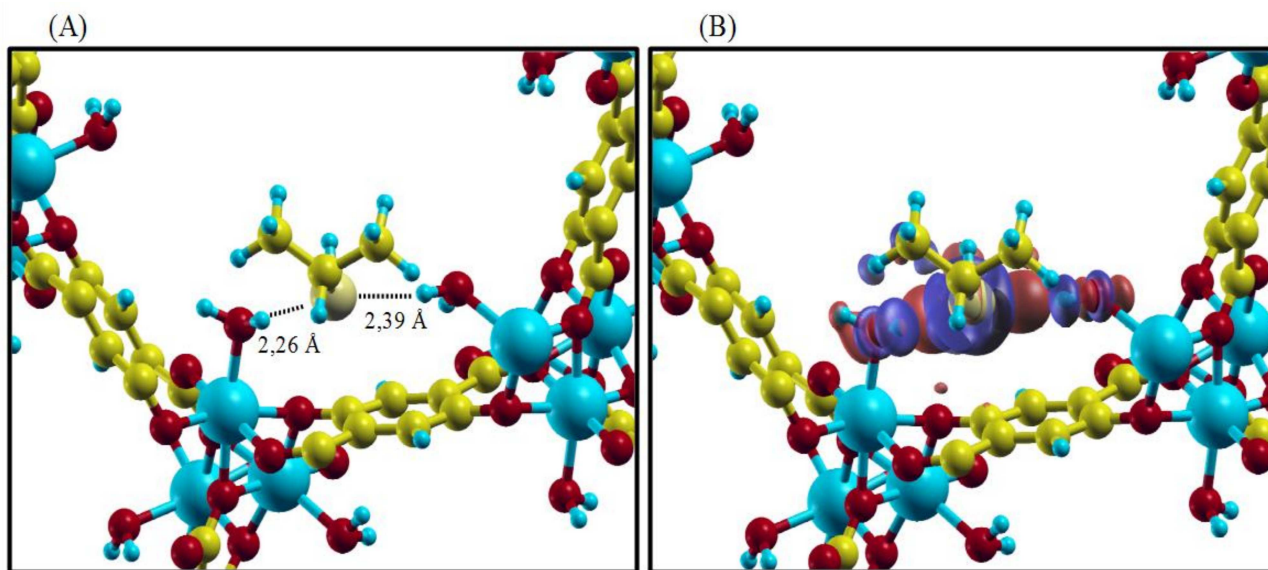
Figura 34 (a) Interação da molécula de H₂S com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Figura 35 – (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

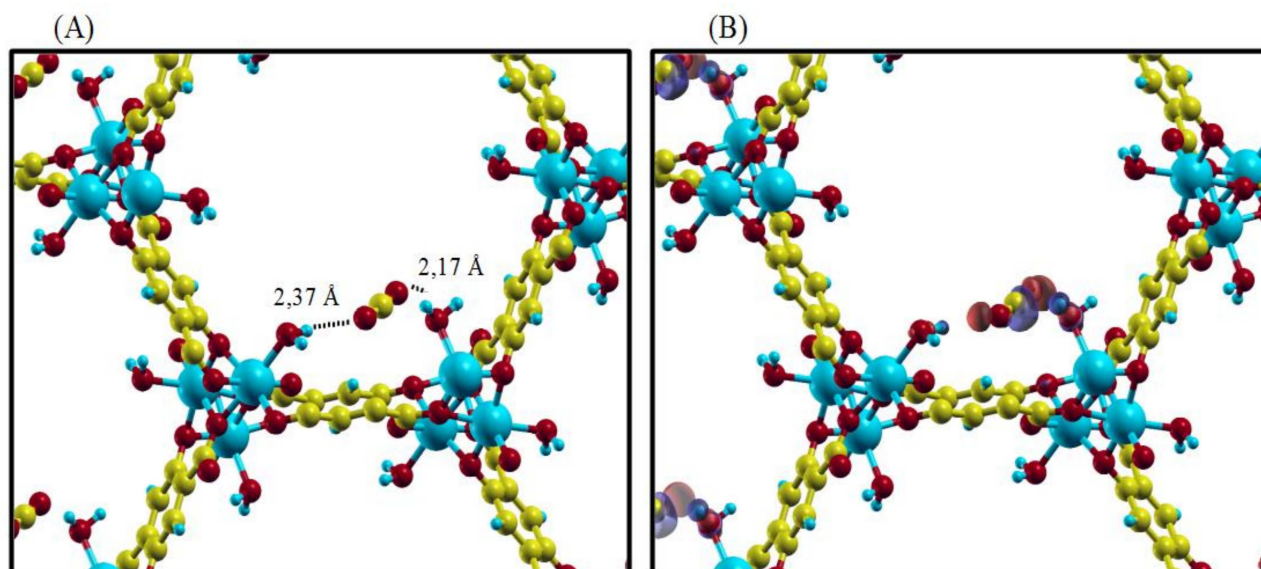
Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Como próximos casos, as moléculas de CO_2 , COS, DMDS e etanotiol também foram estudadas e as figura 36 a 39 ilustram a geometria mais estável para a adsorção de cada molécula na MOF-74(Mg). Após a adsorção de gás carbônico (CO_2), a molécula permanece quase linear, apresentando um desvio de apenas $1,9^\circ$ no ângulo de ligação O–C–O. A interação da MOF-74(Mg) com uma molécula de CO_2 resulta em distâncias de ligações $O_{\text{adsorvente}} - H_{\text{adsorvente}} \cdots O_{\text{adsorbato}}$ de 2,17 e 2,37 Å em relação às duas moléculas de H_2O coordenadas ao centro metálico das SBU vizinhas e com um ângulo de interação de $164,5^\circ$ e $157,3^\circ$ respectivamente. Portanto, essa interação eletrostática pode ser classificada como ligações de hidrogênio de caráter moderado a fraco (AHMED e JHUNG, 2017) e a adsorção também ocorre através do mecanismo de fisissorção. As diferenças de densidade de carga mostram de fato que essas interações se dão em formato de dipolo, caracterizando-as como ligações de hidrogênio.

Para o sulfeto de carbonila (COS), observa-se uma distância característica entre $O_{\text{adsorvente}} - H_{\text{adsorvente}} \cdots O_{\text{adsorbato}}$ com um valor de 1,97 Å. O ângulo da molécula é distorcido levemente em relação ao COS no vácuo, sendo reduzido de $180,0^\circ$ para $179,2^\circ$, mediante interação com as moléculas de água. Em contrapartida, a adsorção de moléculas maiores com grupos metila e etila, como dimetil-dissulfeto (DMDS) e etanotiol, forneceram as maiores distâncias de interação por ligações de hidrogênio entre a molécula adsorvida e o adsorvente, correspondendo a uma faixa de 2,26 – 2,50 Å. As fracas interações hóspede-hospedeiro observadas entre os dois compostos de enxofre e a MOF-

74(Mg), são provavelmente originadas da interação eletrostática repulsiva dos grupos metila e etila com as moléculas de H₂O coordenadas. A pequena variação dos ângulo de ligação em comparação com as moléculas livres foi de 0,6° tanto para o DMDS (C–S–S) como para o etanotiol (C–C–S).

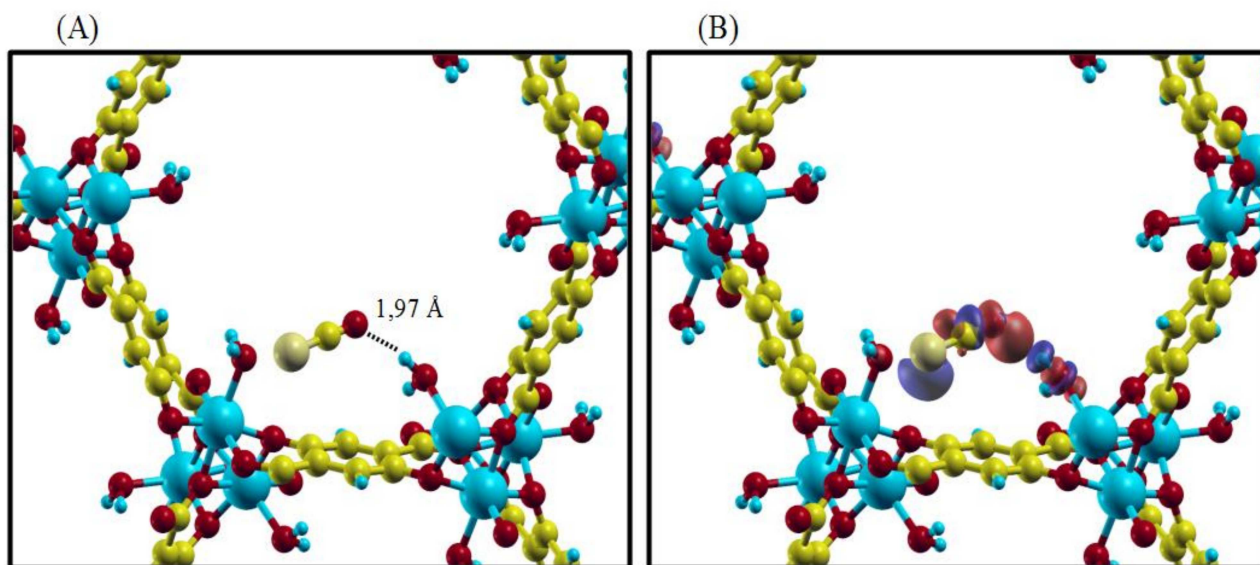
Figura 36 – (a) Interação da molécula de CO₂ com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

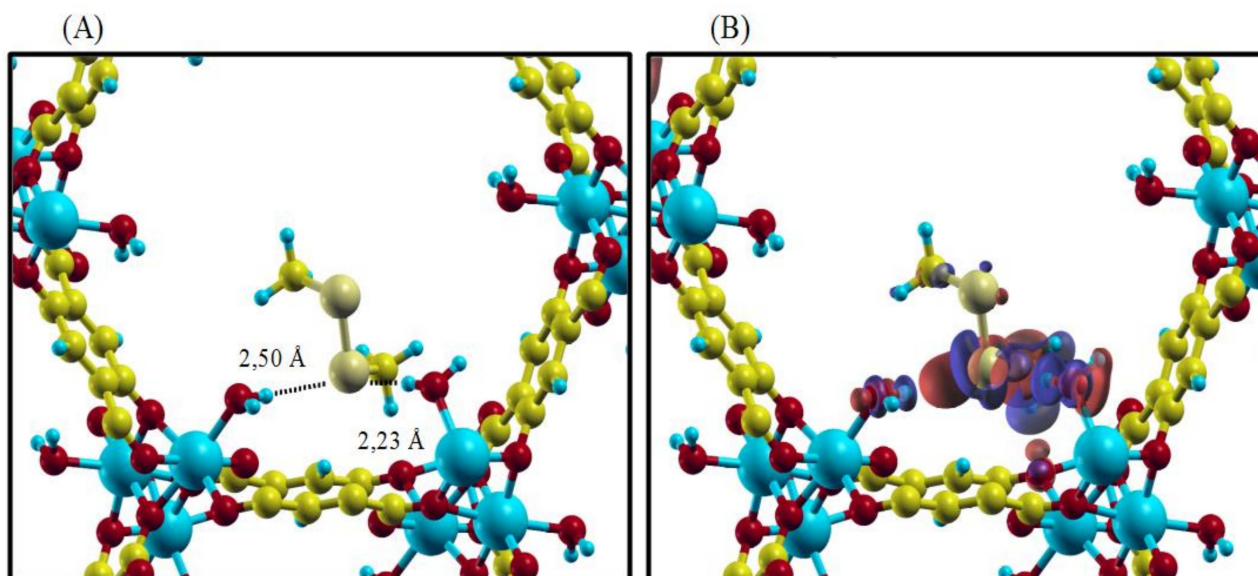
Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,003 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Figura 37 – (a) Interação da molécula de COS com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023). Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,003 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

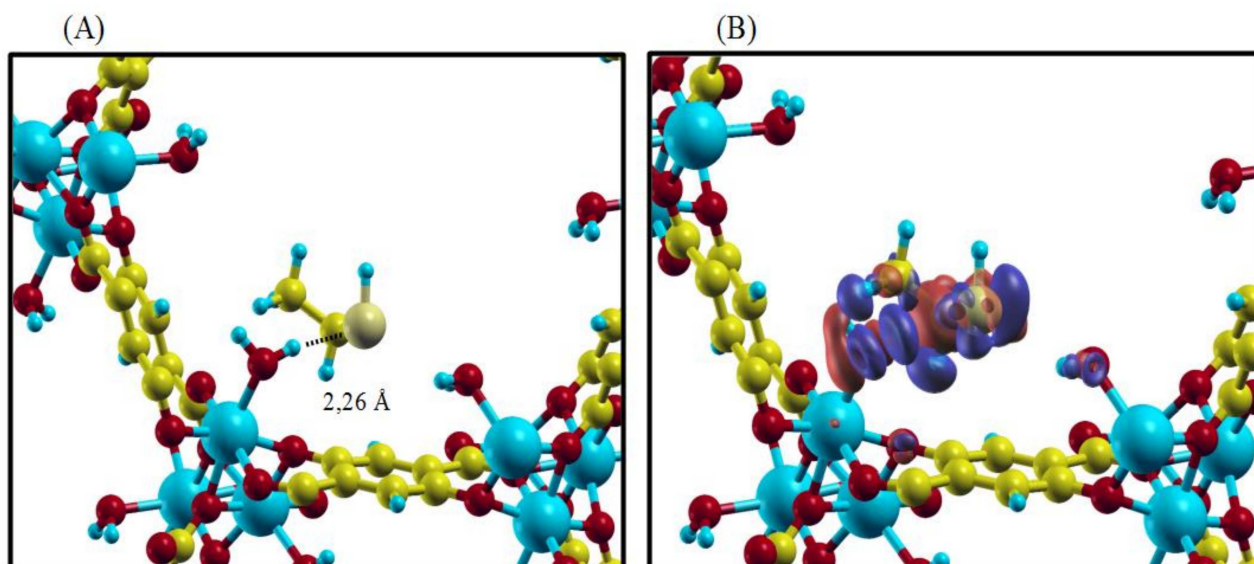
Figura 38 – (a) Interação da molécula de DMDS com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Figura 39 – (a) Interação da molécula de etanotiol com a MOF-74(Mg) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

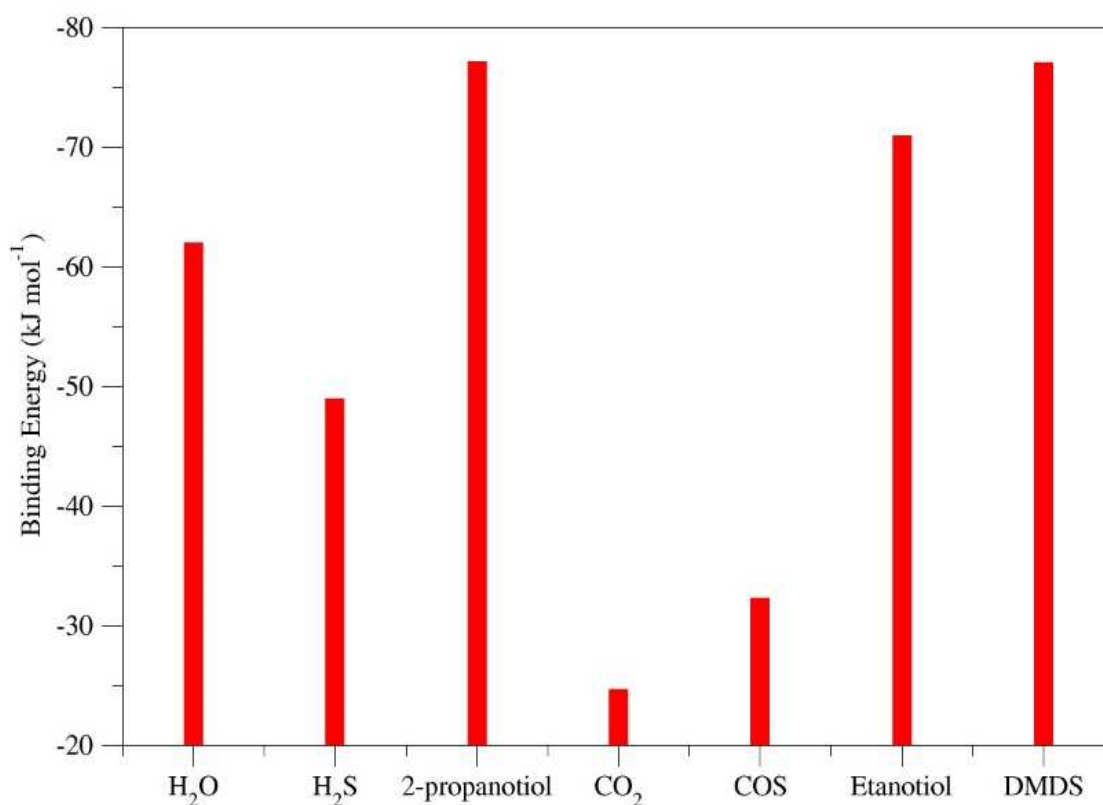
Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Mg em azul, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

A natureza das interações de adsorção das moléculas de H₂O e H₂S na MIL-125(Ti) (figuras 41 e 42) foram semelhantes em termos do sítio e posicionamento dentro do poro do adsorvente. A

distância de interação é 1,70 Å para H₂O e 2,46 Å para H₂S. Em ambos os casos, a interação também é formada pela ligação de hidrogênio do grupo hidroxila da SBU com o átomo eletronegativo de cada molécula. As diferenças de densidades de cargas apresentam o formato de dipolo, reafirmando o caráter da interação. Observa-se a ausência de dipolo permanente próximo ao ligante orgânico, pois não há de lóbulos de transferência de carga nessa região. Comportamento este, similar aos resultados mais adiantes, para MIL-53(Al)-TDC para os valores de energias de ligação das duas moléculas.

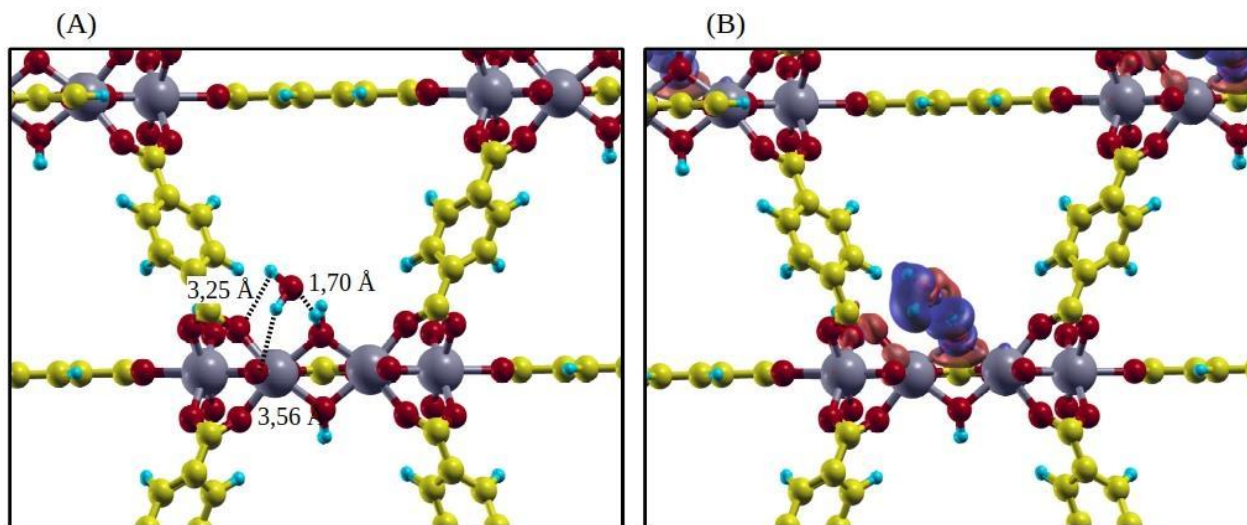
A avaliação da seletividade das adsorções das 7 moléculas também foi determinada pelas energias de ligação para a MOF MIL-125(Ti) (Figura 40). O comportamento observado foi: moléculas sulfuradas organosulfuradas > + H₂O + H₂S > COS + CO₂. Desse modo, a MIL-125(Ti) também se mostra um adsorvente promissor para captação seletiva de moléculas sulfuradas em condições de atmosfera com concentrações consideráveis de vapor de água.

Figura 40 – Energias de ligação (kJ mol⁻¹) na MIL-125(Ti)



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

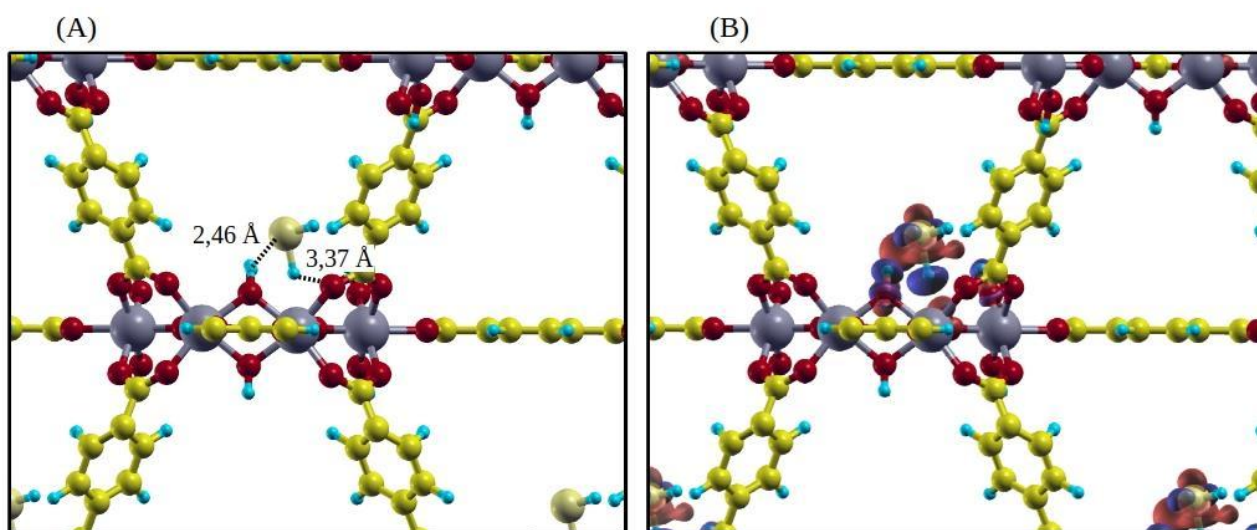
Figura 41 – (a) Interação da molécula de H₂O com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Ti em cinza, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

Figura 42 – (a) Interação da molécula de H₂S com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga



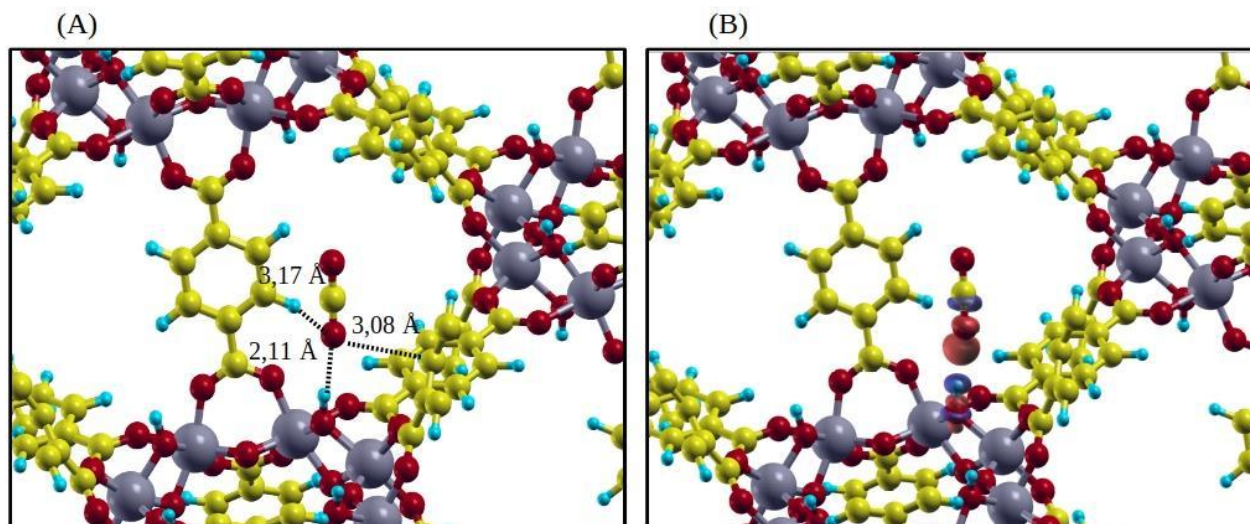
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Ti em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

As moléculas de CO₂ e COS possuem o mesmo posicionamento perpendicular ao sítio –OH da SBU, através do átomo de oxigênio de cada molécula. Os valores de distâncias são similares, sendo 2,11 e 2,06 Å, respectivamente. Nos dois casos, as diferenças de densidade de carga mostraram que essas

interações se dão em formato de dipolo, caracterizando-as como ligações de hidrogênio, como pode ser visto nas Figuras 63 e 64. Os dados de energias de ligação e diferenças de densidades de cargas sugerem que a molécula de COS se adsorve mais fortemente no poro da MIL-125(Ti).

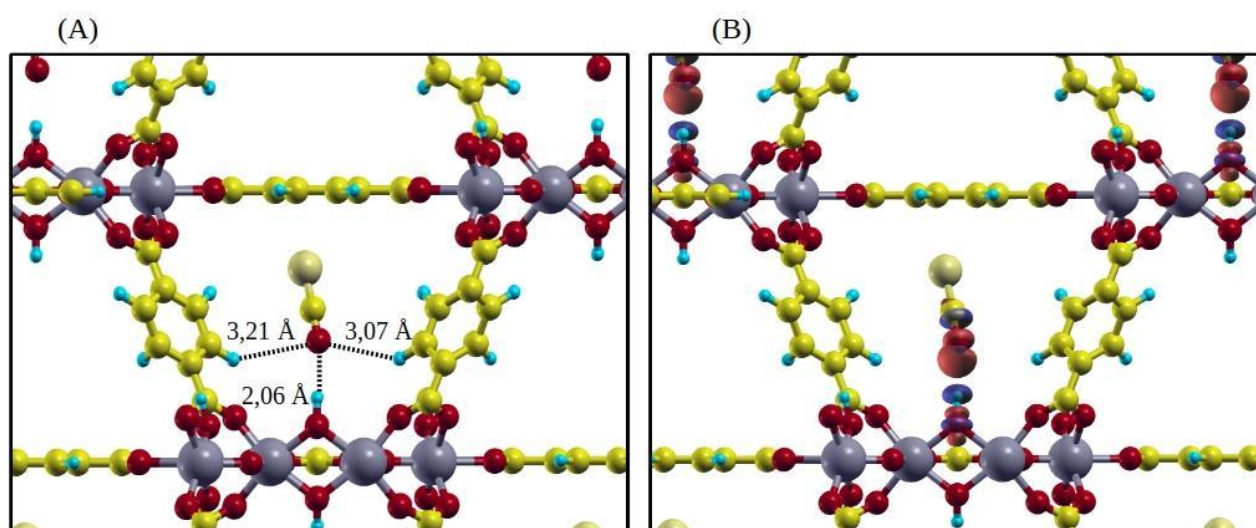
Figura 43 – (a) Interação da molécula de CO₂ com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Ti em cinza, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

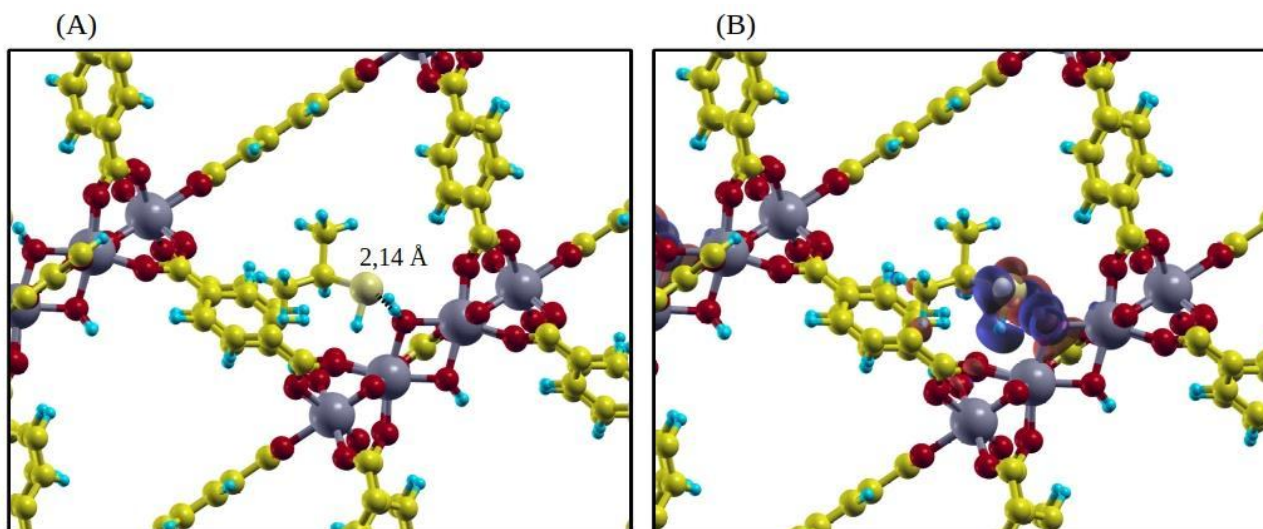
Figura 44 – (a) Interação da molécula de COS com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Ti em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

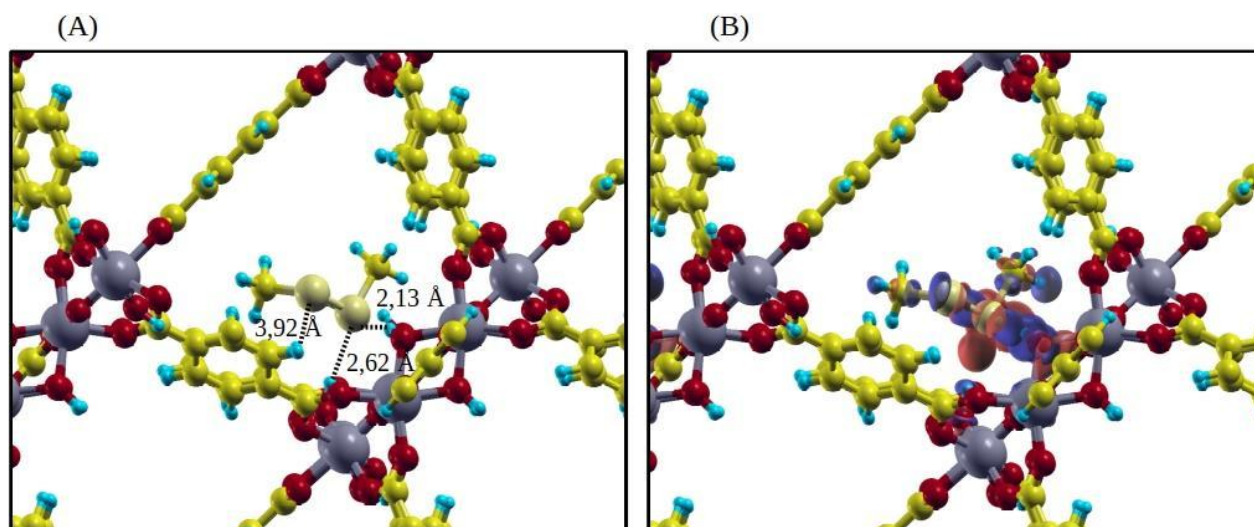
Figura 45 – (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,001 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Ti em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Figura 46 – (a) Interação da molécula de DMDS com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga



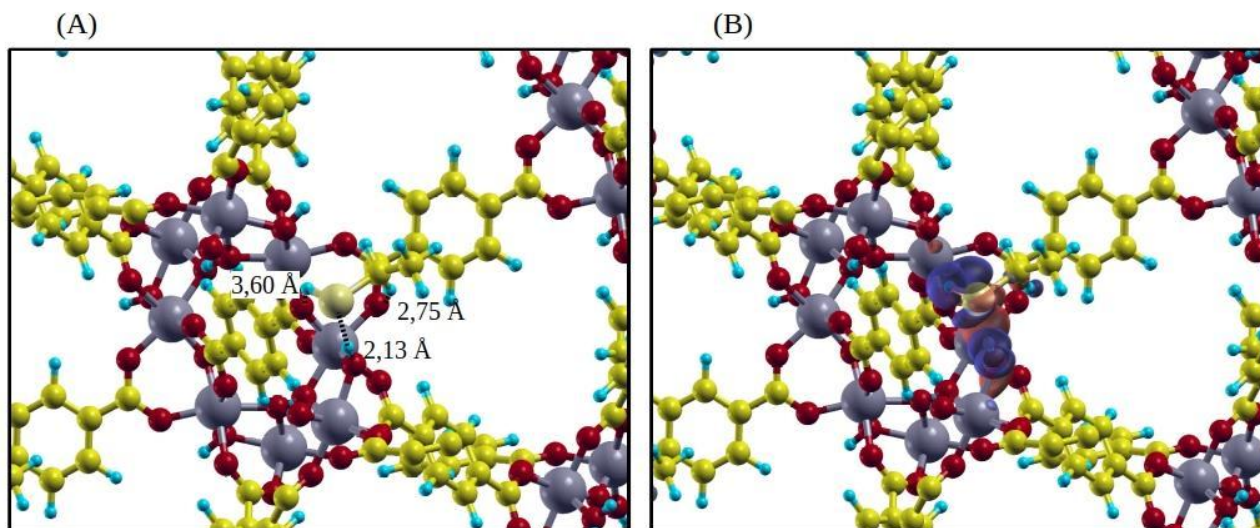
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,001 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Ti em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

As demais moléculas sulfuradas se adsorvem de forma bem semelhante na cavidade da MIL-125(Ti). Em todos os casos, a interação é formada entre seus respectivos átomos de enxofre e com o grupo hidroxila da SBU, apresentando distâncias de aproximadamente 2,13 Å. As diferenças de densidade de carga evidenciaram um acúmulo e redução de carga entre os átomos de enxofre e o grupo hidroxila. Para

as moléculas de DMDS e etanotiol, houve uma redistribuição de carga para a cadeia alquila de cada uma.

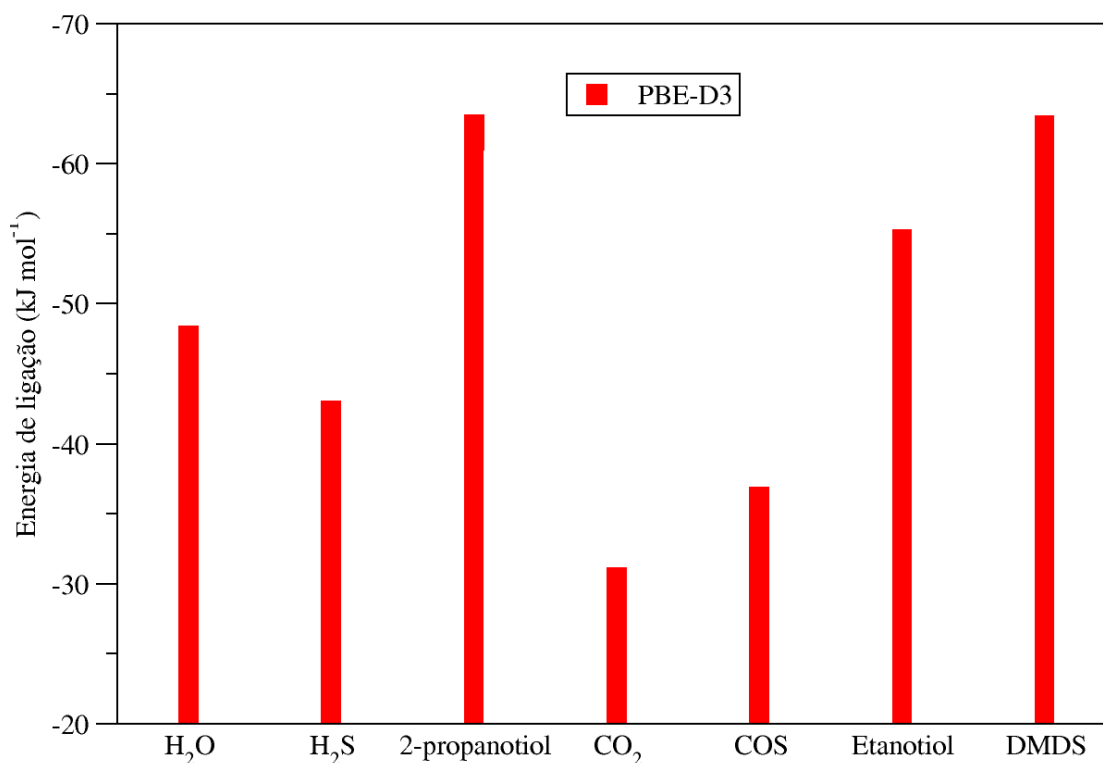
Figura 47 – (a) Interação da molécula de etanotiol com a MIL-125(Ti) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,001 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Ti em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

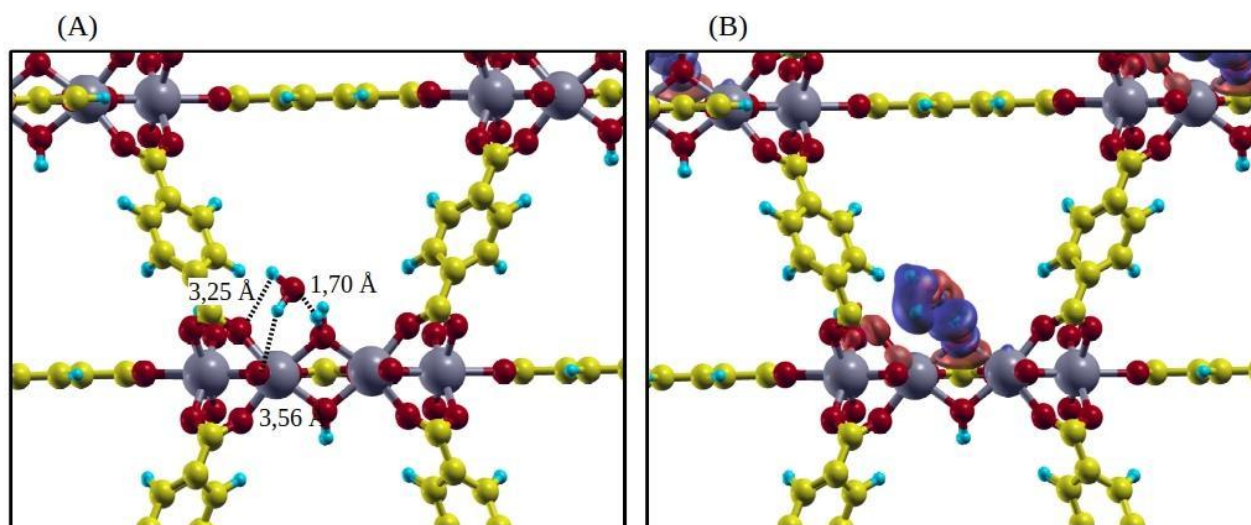
Tendo completado o estudo de adsorção via DFT para as duas formas da MOF-74(Mg), simulações de adsorções na UiO-66(Zr) e na sua forma funcionalizada UiO-66-NO₂(Zr) também foram realizadas. Serão discutidos inicialmente os resultados para a UiO-66(Zr). Similarmente aos resultados anteriores, a Figura 36 mostra a comparação entre as energias de adsorção das 7 moléculas na UiO-66(Zr). A simulação DFT apresentaram resultados qualitativos, prevendo uma seletividade de adsorção semelhante: moléculas organosulfuradas > H₂O + H₂S > CO₂ + COS. Nesse caso, pode-se perceber facilmente uma redução, em magnitude, da energia de ligação da molécula de H₂O frente aos valores dos compostos sulfurados. Esse resultado é promissor, pois mostra que esse adsorvente poderia apresentar uma maior seletividade de retenção de moléculas sulfuradas em uma atmosfera rica em vapor de água.

Figura 48 – Energias de ligação (kJ mol^{-1}) na UiO-66(Zr)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A diminuição no valor da energia de ligação da molécula de água pode ser visualizada a partir da comparação entre diferenças de densidades de cargas para as outras 6 moléculas (Figuras 49 – 55). As adsorções acontecem majoritariamente no poro octaédrico da UiO-66(Zr), exceto para a molécula de DMDS. Nota-se também que a interação molécula/adsorvente é semelhante nas adsorções de H₂O e H₂S. Em ambos, o sítio preferencial de adsorção encontra-se no poro octaédrico e a interação ocorre através de ligações de hidrogênio entre as diferentes moléculas e os átomos presentes na SBU. A pequena diferença de magnitude das energias de ligação está relacionada à menor distância de ligação entre a molécula de água e os sítios adsorventes da MOF, sendo esta uma interação mais forte quando comparada à adsorção de H₂S.

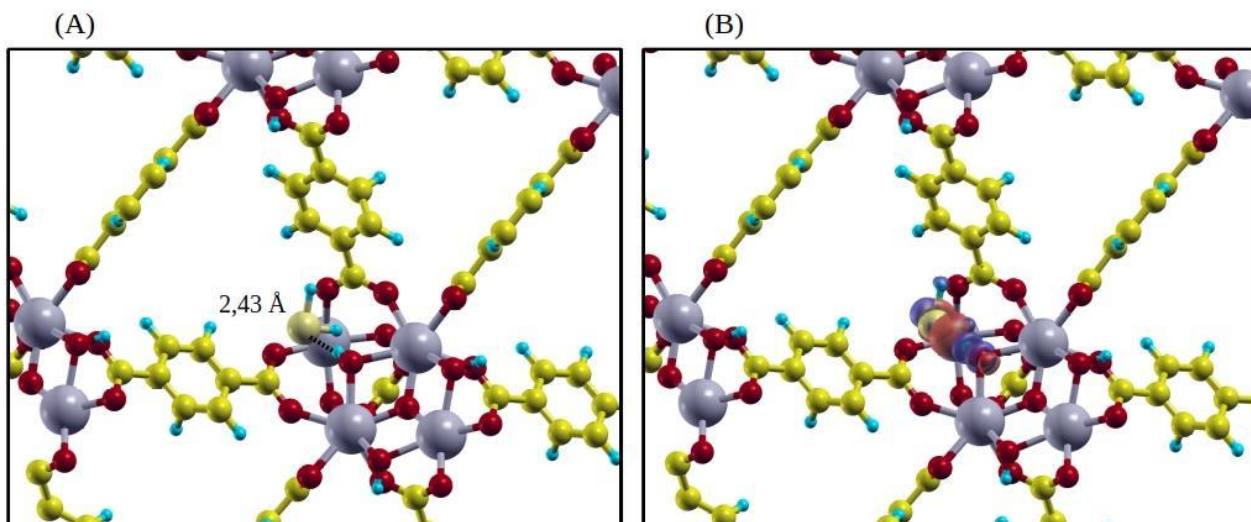
Figura 49 – (a) Interação da molécula de H₂O com UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

Figura 50 – (a) Interação da molécula de H₂S com UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga



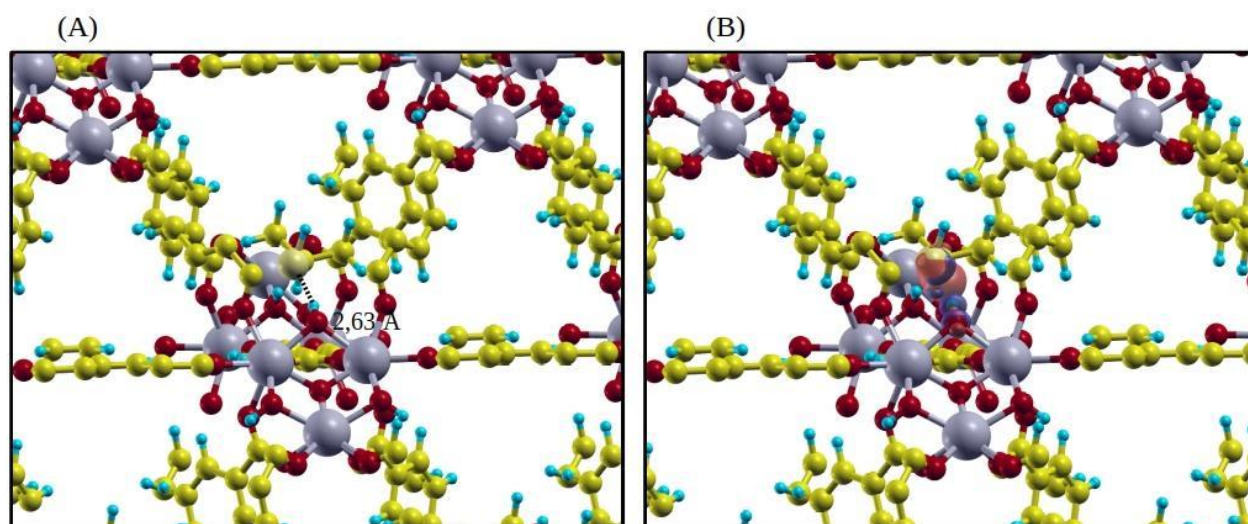
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Os contaminantes sulfurados, com estruturas químicas volumosas, adsorvem-se mais fortemente à UiO-66(Zr), que pode ser decorrente da presença de grupos alquilas, como as moléculas de 2-propanotiol e etanotiol. Esses grupamentos permitem uma maior flexibilidade para que os átomos de enxofre da molécula interajam com o grupo hidroxila coordenado ao metal, por ligação de hidrogênio.

Apesar da cavidade octaédrica apresentar um maior diâmetro de poro, as moléculas de 2-propanotiol e etanotiol estabilizam-se próximo ao sítio Zr-OH.

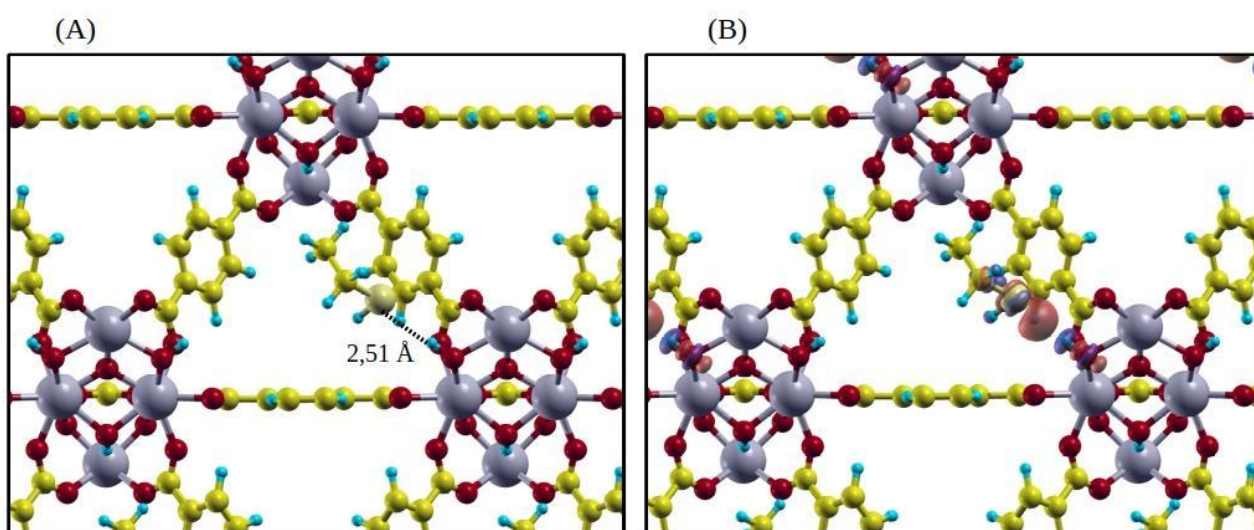
Figura 51 – (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,001 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Figura 52 – (a) Interação da molécula de etanotiol com UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga

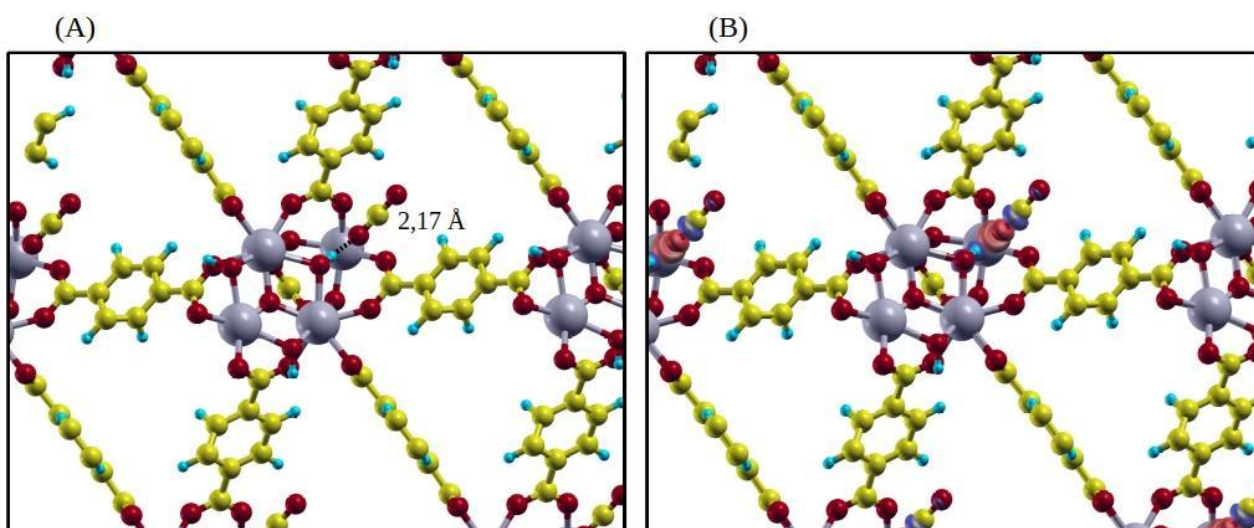


Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,001 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Analogamente, as adsorções das moléculas de CO_2 e COS também foram preferencialmente mais estáveis na cavidade octaédrica e com interações do tipo ligação de hidrogênio. Os dois processos de adsorções resultam em configurações com distâncias de ligação semelhantes. Nota-se, portanto, que nestes casos, que o ligante orgânico presente na parede dos poros apresenta pouca influência no mecanismo de adsorção. No entanto, a presença de grupos hidroxila da SBU é uma estratégia eficaz para reter seletivamente os contaminantes sulfurados. Mesmo na presença de competidores como H_2O e CO_2 , observamos que as diferenças de densidade de carga para as moléculas H_2S , COS , 2-propanotiol e etanotiol ilustram o comportamento descrito pelas energias de ligação.

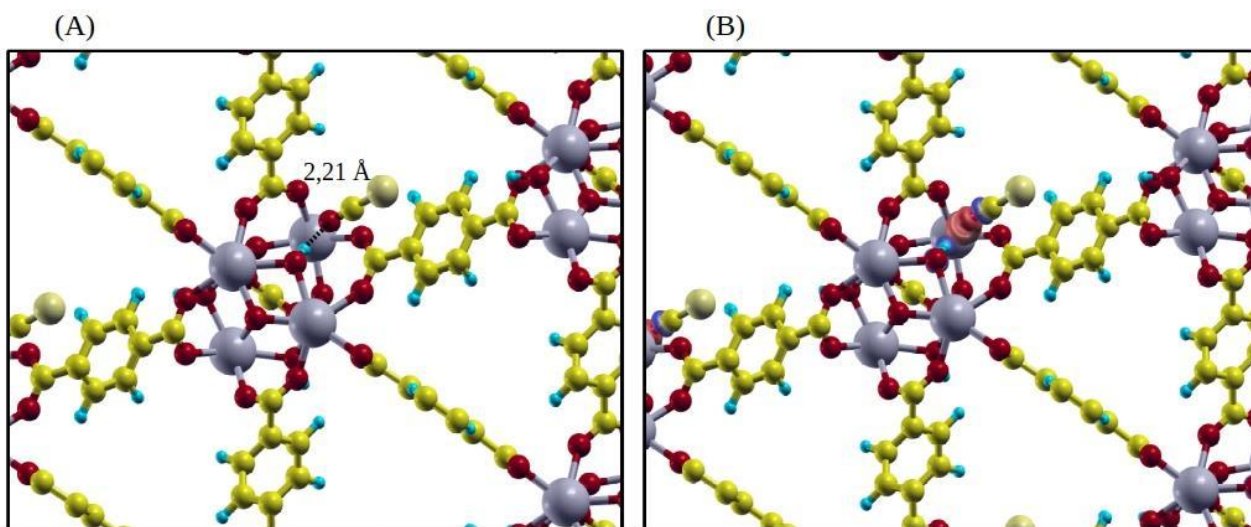
Figura 53 – (a) Interação da molécula de CO_2 com UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,001 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

Figura 54 – (a) Interação da molécula de COS com UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga

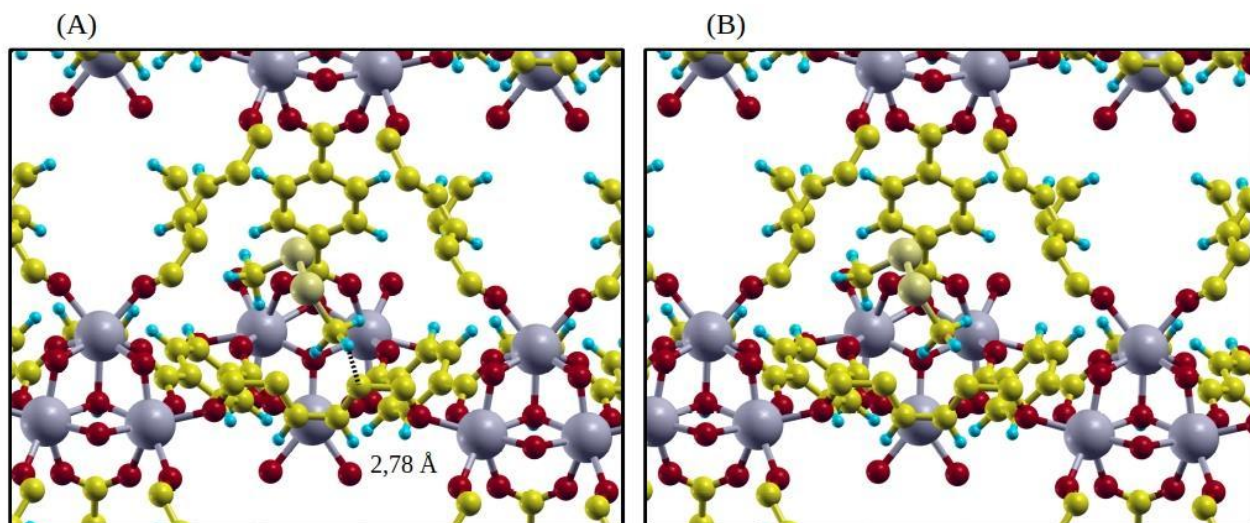


Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,001 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Porém, como pode ser visto na Figura 43, a adsorção de DMDS mostrou-se mais estável na cavidade tetraédrica da UiO-66-(Zr). A molécula se localiza no centro do poro e a diferença de densidade de carga sugere que a interação dipolar entre a molécula e a MOF seja fraca, sendo então atribuída às forças de van der Waals. O diâmetro de poro reduzido e o efeito de impedimento estérico da molécula resultam na falta de acessibilidade a possíveis sítios no interior da cavidade. Ao considerar um processo de coadsorção, espera-se que as moléculas de DMDS ocupem os poros tetraédricos e os demais contaminantes, preencham preferencialmente a cavidade octaédrica, mostrando novamente o potencial da UiO-66(Zr) como adsorvente para este estudo.

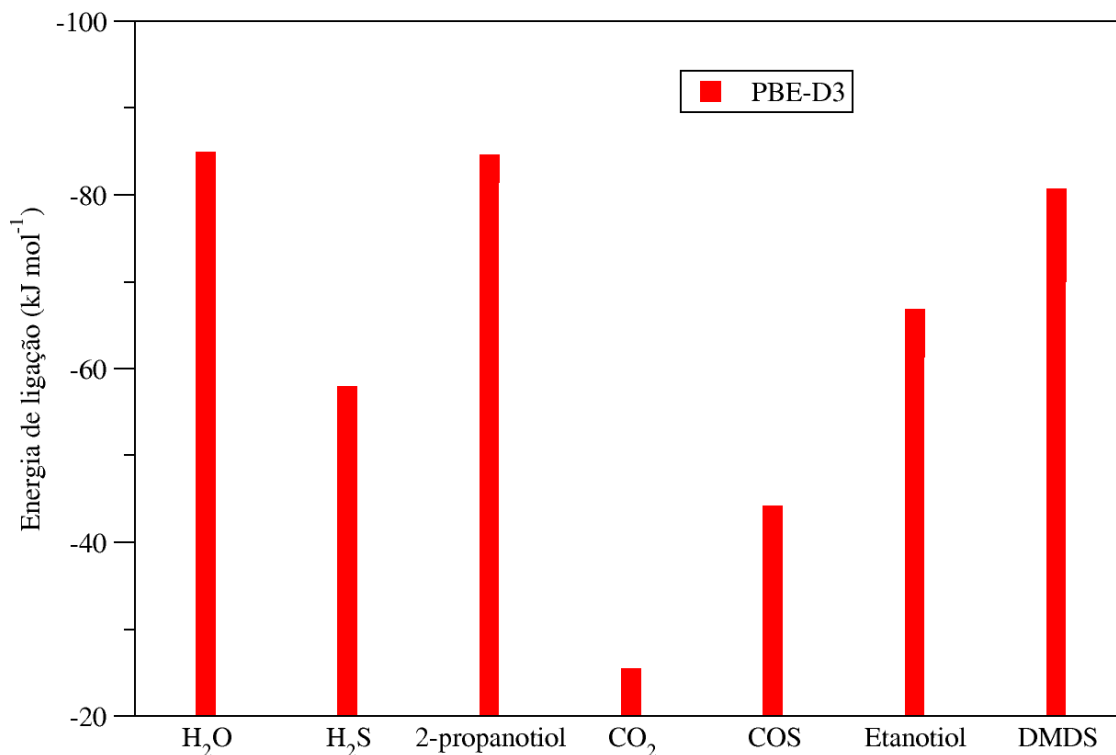
Figura 55 – (a) Interação da molécula de DMDS com UiO-66(Zr) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,001 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

A análise das energias de ligação da MOF UiO-66-NO₂(Zr) (figura 56) mostrou que a funcionalização do ligante alterou a ordem de seletividade das adsorções. A seguinte ordem foi observada: moléculas sulfuradas organosulfuradas + H₂O > H₂S + COS > CO₂.

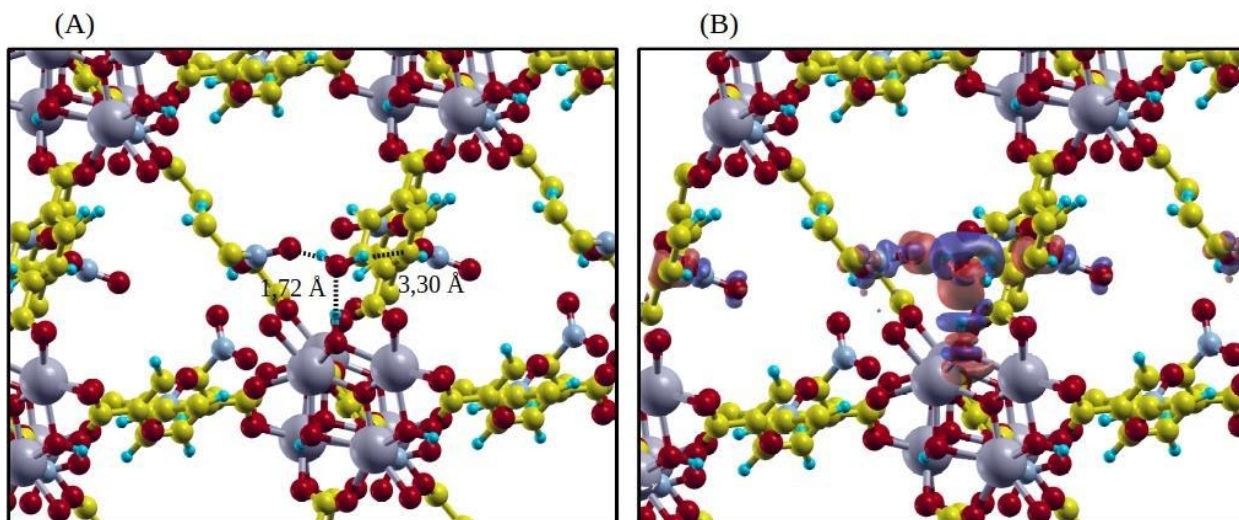
Figura 56 – Energias de ligação (kJ mol^{-1}) na UiO-66(Zr)-NO₂

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A funcionalização do ligante BDC com um grupo NO₂ resultou em um aumento significativo do caráter hidrofílico da MOF e a diminuição das interações dos contaminantes sulfurados quando comparado à UiO-66(Zr) (figuras 57 – 63). O grupo nitro presente no ligante, age como um grupo retirador de elétrons de elétrons, o que resulta em um ter efeito positivo na adsorção de H₂O. A Figura 45, ilustra claramente este comportamento para o mecanismo de adsorção de H₂O, em que há um aumento das densidades próxima ao ligante orgânico e à -OH da SBU. A interação com a molécula de H₂O é maior e pode-se notar que ela se localiza no poro de tamanho menor (tetraédrico), o qual permite uma maior aproximação ao sítio de adsorção. A Figura 46 mostra a diminuição das diferenças de densidades de carga para a H₂S em relação a molécula de H₂O, que pode ser justificada pelas maiores distâncias de ligação e interação mais fraca com o grupamento nitro na cavidade octaédrica.

Os mecanismos de adsorção das moléculas de CO₂ e COS revelam a preferência na ocupação da cavidade octaédrica, formando interações de ligação de hidrogênio com os átomos de oxigênio das moléculas e o grupo hidroxila da MOF. As distâncias de ligação são 2,84 e 2,17 Å para CO₂ e COS, respectivamente, evidenciando a maior interação e seletividade da molécula sulfurada pelo poro da MOF. Porém, a retenção de COS pode ser prejudicada devido à alta competitividade em adsorver moléculas de H₂O na cavidade octaédrica, quando trabalha-se em sistema com alta concentração de vapor de água.

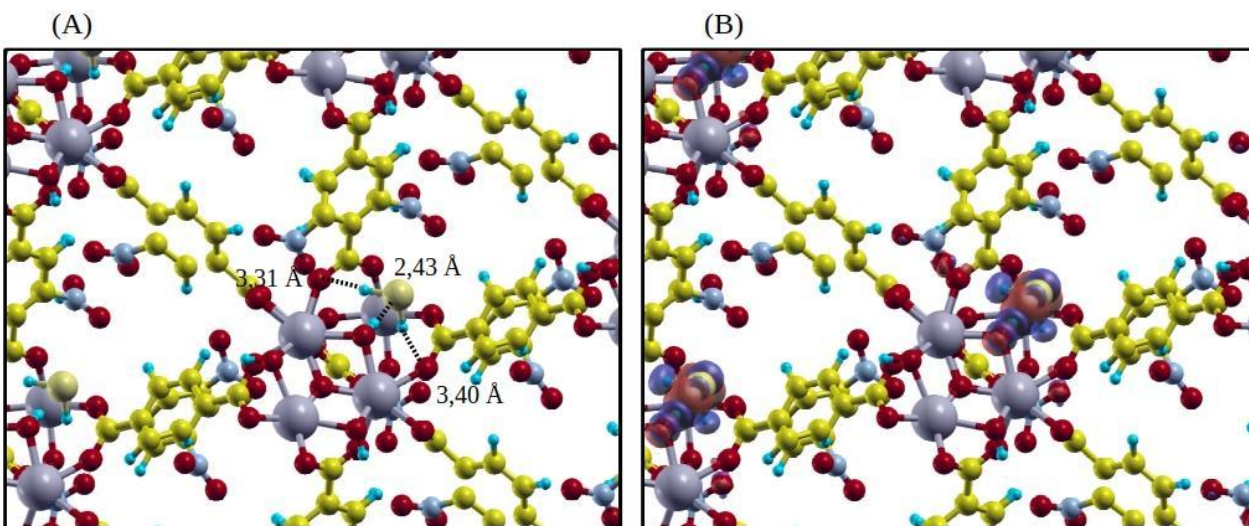
Figura 57 – (a) Interação da molécula de H₂O com UiO-66(Zr)-NO₂ e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

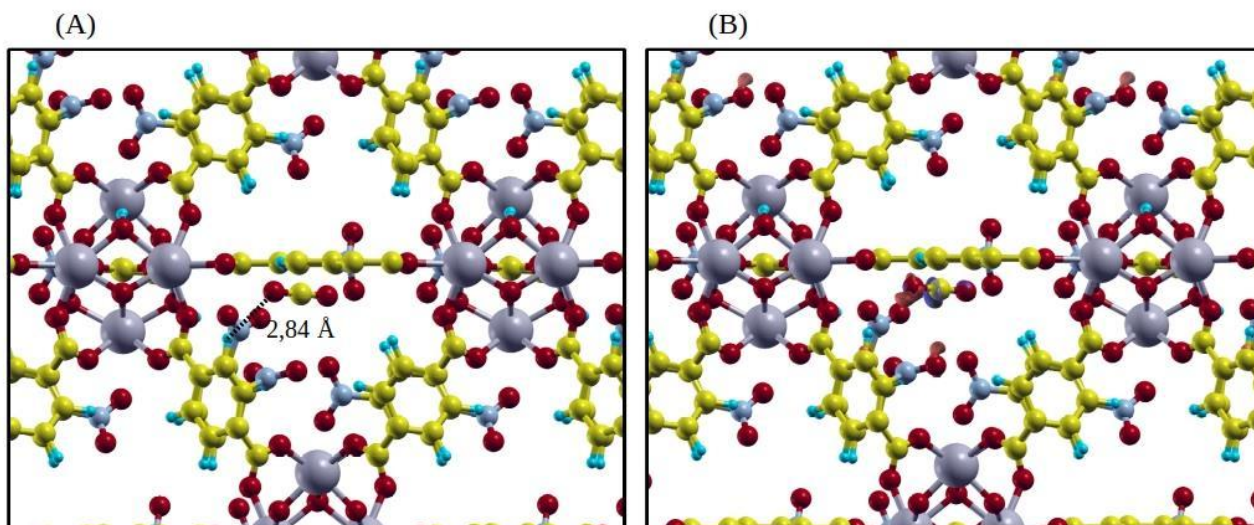
Figura 58 – (a) Interação da molécula de H₂S com UiO-66(Zr)-NO₂ e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

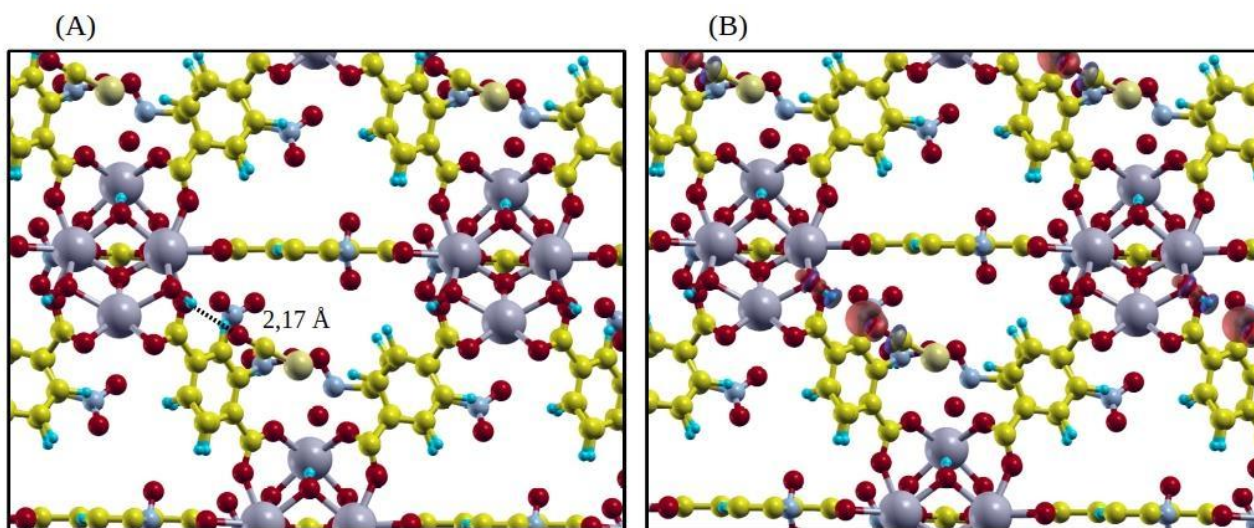
Figura 59 – (a) Interação da molécula de CO₂ com UiO-66(Zr)-NO₂ e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr³. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

Figura 60 – (a) Interação da molécula de COS com UiO-66(Zr)-NO₂ e (b) Diferença de densidade de carga



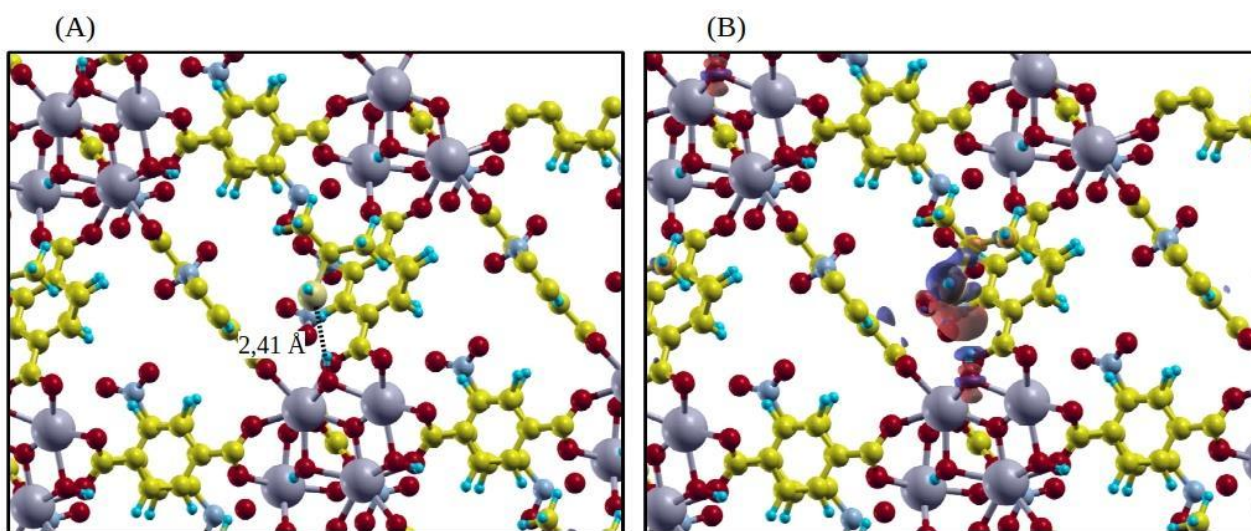
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr³. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Quanto aos *binding energies* das demais moléculas sulfuradas, observamos a seguinte ordem de seletividade por DFT-D3: 2-propanotiol > DMDS > etanotiol. Para a UiO-66-NO₂(Zr), observa-se que as moléculas de 2-propanotiol e DMDS tem preferência pelo poro tetraédrico e interação de forma diferente.

A molécula de 2-propanotiol se aproxima ao átomo de hidrogênio do grupo hidroxila para formar uma interação de ligação de hidrogênio. As diferenças de densidade de carga mostram que a UiO-66-NO₂(Zr) apresenta uma maior capacidade de retenção de 2-propanotiol se comparada aos demais contaminantes, além de possuir uma competitividade maior frente a adsorção de H₂O. Assim como foi observado para a UiO-66(Zr), a molécula de DMDS encontra-se no centro do poro tetraédrico. A contribuição das interações de adsorção pode ser classificada como forças de van der Waals e ficam evidenciadas pelas pequenas densidades de cargas na Figura 50.

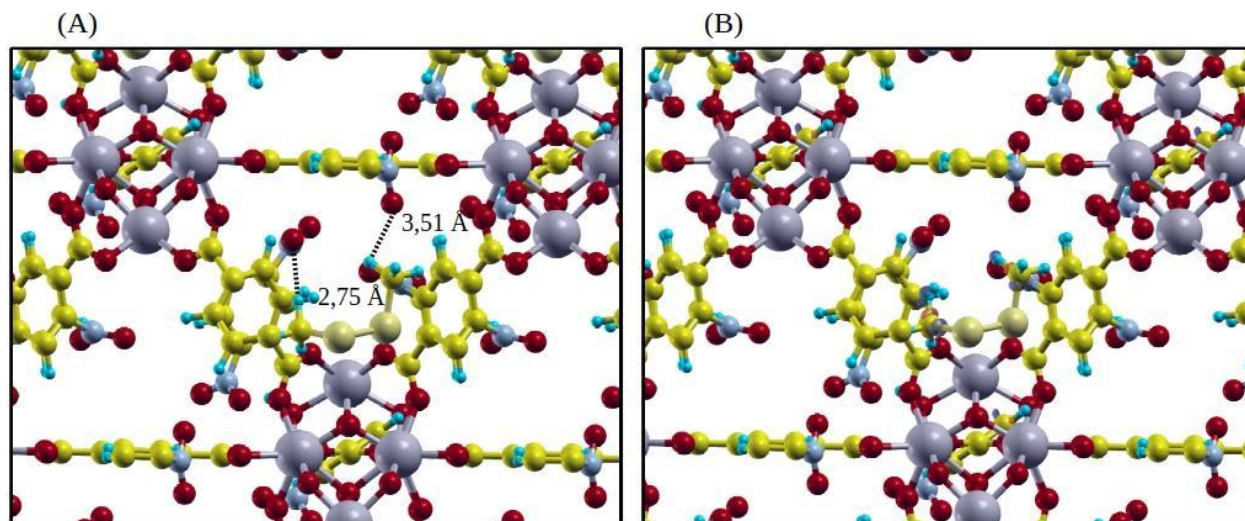
Figura 61– (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com UiO-66(Zr)-NO₂ e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Figura 62 – (a) Interação da molécula de DMDS com UiO-66(Zr)-NO₂ e (b) Diferença de densidade de carga

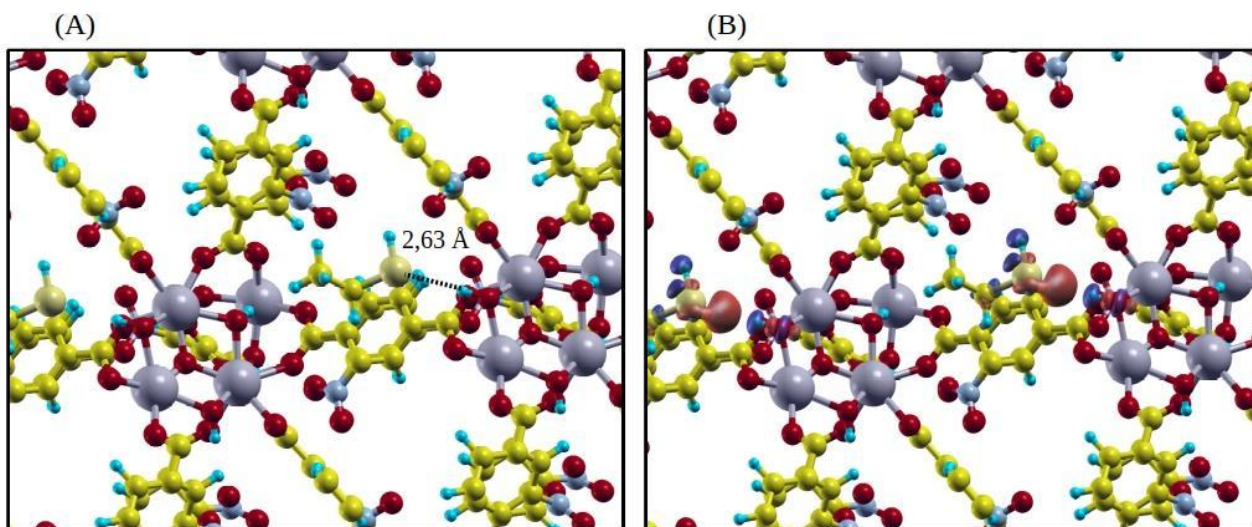


Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,001 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Em relação à molécula de etanotiol, a característica da interação é semelhante à 2-propanotiol, sendo preferencialmente dada pela interação de hidrogênio do átomo de enxofre e o átomo de hidrogênio do sítio HO–Zr. A distância de ligação é maior pois o grupo etila é mais volumoso, causando um impedimento estérico. Conseqüentemente, a diminuição da diferença de densidade de carga é esperada. A interação por ligação de hidrogênio é evidenciada pela formação de dipolos.

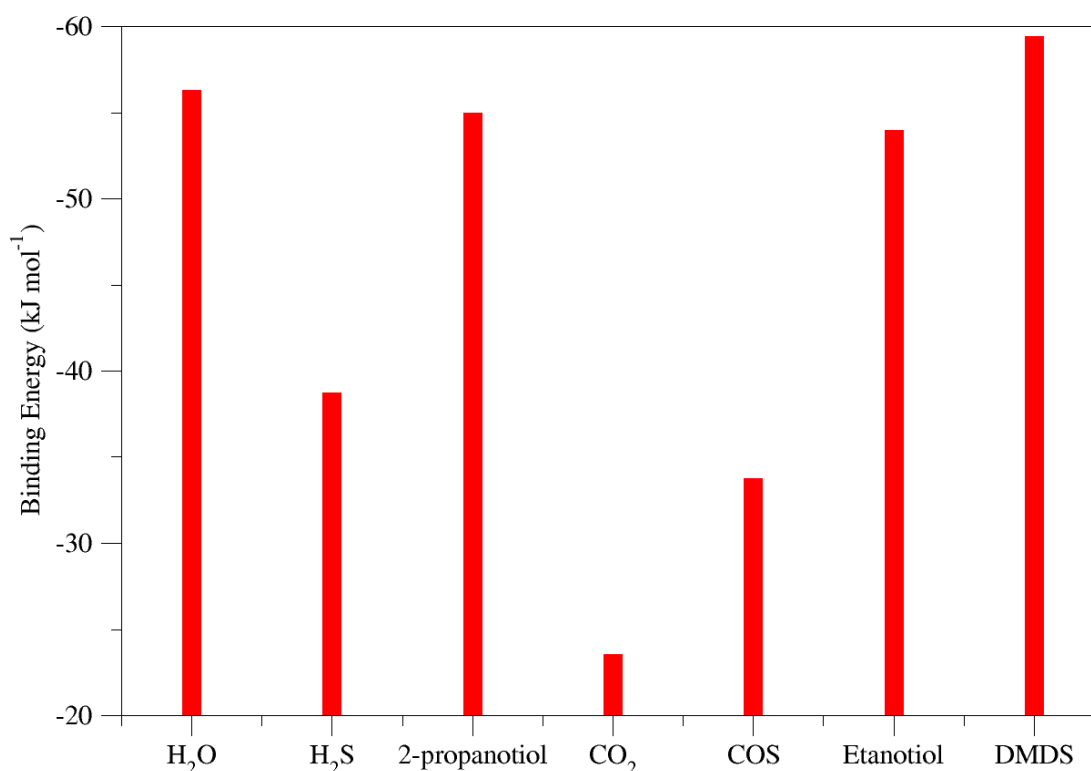
Figura 63 – (a) Interação da molécula de etanotiol com UiO-66(Zr)-NO₂ e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,001 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Zr em cinza, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

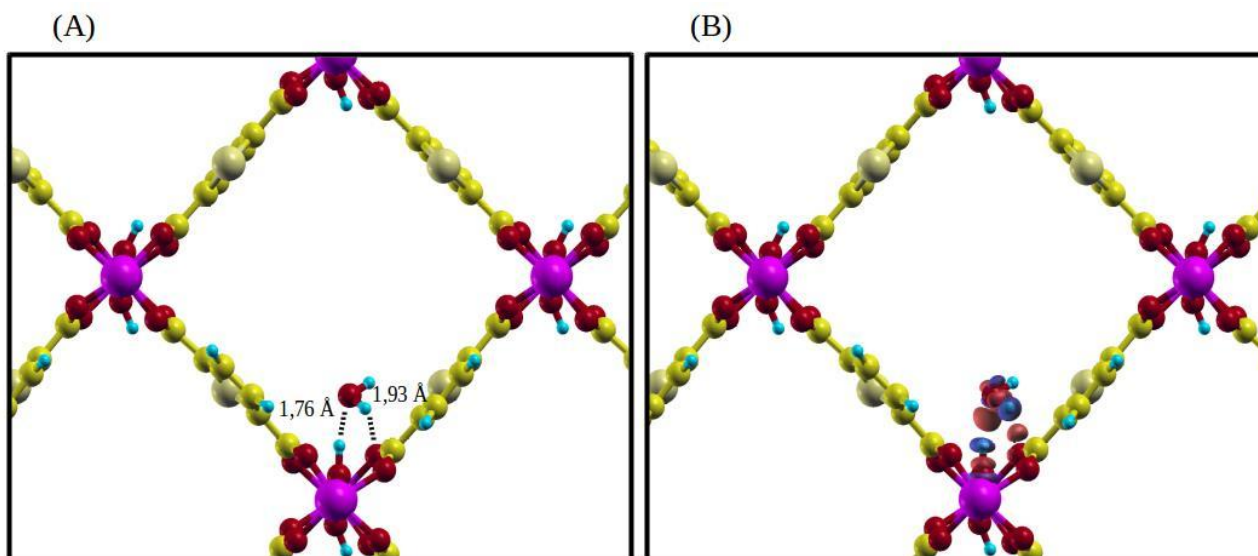
A seletividade das adsorções das moléculas para a MOF MIL-53(Al)-TDC, analisada pelo cálculo das energias de ligação (Figura 64), foi similar àquelas observadas para a MOF-74(Mg) e UiO-66-NO₂(Zr): moléculas sulfuradas + H₂O > H₂S + COS > CO₂. Portanto, ainda que essa MOF apresente valores de *binding energy* bem altos em magnitude para as moléculas sulfuradas, espera-se uma competição da molécula de H₂O para a adsorção nesse adsorvente.

Figura 64 – Energias de ligação (kJ mol^{-1}) na MIL-53-TDC(Al)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

As interações entre as moléculas de H₂O e H₂S na MIL-53(Al)-TDC (Figuras 65 e 66) foram bem similares em termos de posicionamento do adsorvato. A molécula de H₂O se distanciou da hidroxila da SBU por um valor de 1,76 Å, formando uma outra ligação de hidrogênio com o átomo de oxigênio do ligante TDC, com uma distância de 1,93 Å. As diferenças de densidade de carga mostraram interações em formato de dipolo, características de ligação de hidrogênio. No caso da molécula de H₂S, a mesma se distanciou do grupo hidroxila da SBU por um valor maior de distância (2,34 Å), direcionando-se ao átomo de enxofre do ligante TDC com um valor acentuado de 3,11 Å. As diferenças de densidade de carga não evidenciaram lóbulos de aumento e acúmulo de carga nas proximidades do ligante TDC, inferindo que o adsorvente não interage fortemente via dipolo permanente. Essas características de interação justificam as diferenças observadas entre os valores de *binding energy* das duas moléculas.

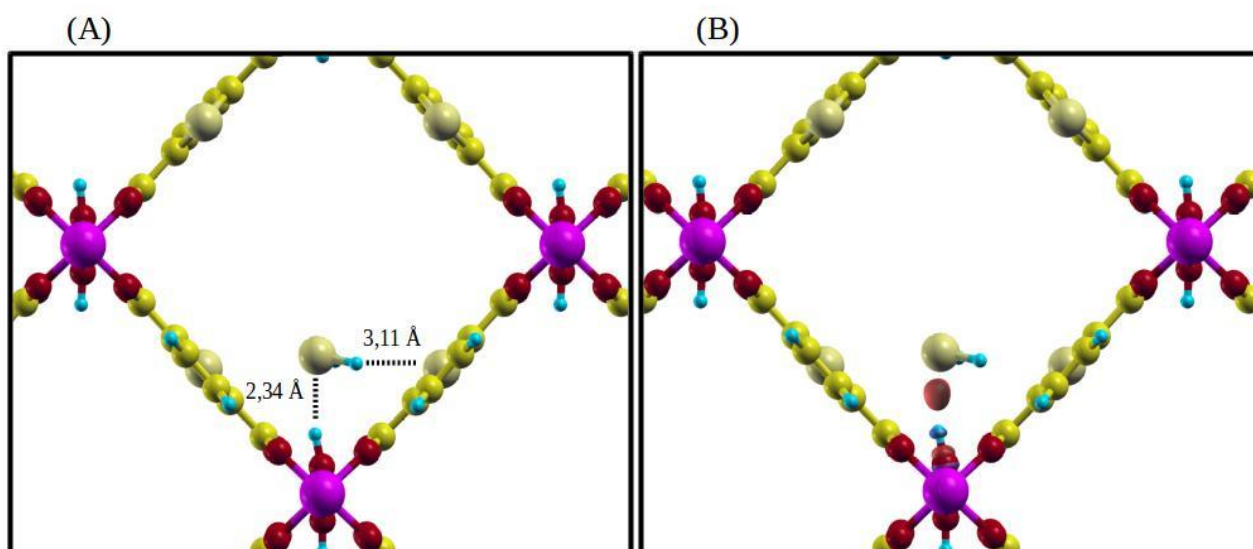
Figura 65 – (a) Interação da molécula de H₂O com MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,003 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Al em rosa, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

Figura 66 – (a) Interação da molécula de H₂S com MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga



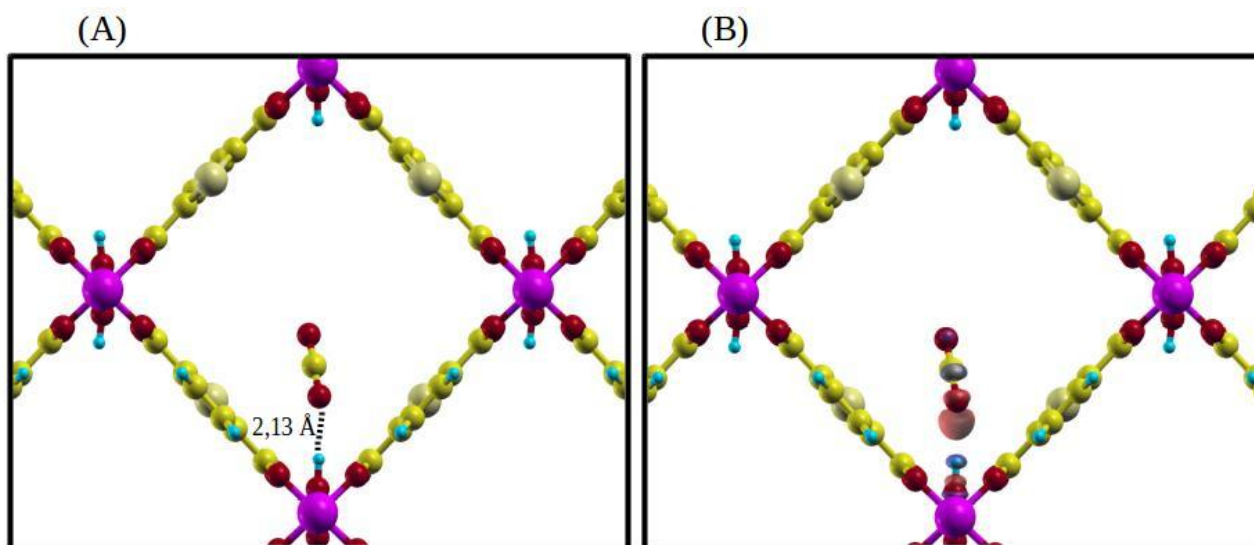
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,003 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Al em rosa, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Quanto às moléculas de CO₂ e COS, ambas interagem com o grupo hidroxila da SBU por valores de distâncias iguais a 2,13 e 2,62 Å, respectivamente. No caso da molécula de COS, o átomo de hidrogênio

do grupo hidroxila interagiu com o átomo de enxofre do adsorvato. As diferenças de densidade de carga mostraram ambas essas interações em formato de dipolo, caracterizando-as como ligações de hidrogênio. A orientação dos dois adsorvatos foi distinta em relação ao canal da MOF MIL-53(Al)-TDC. Enquanto o eixo principal de rotação da molécula de CO₂ se manteve perpendicular ao canal (eixo *y*), esse mesmo eixo da molécula de COS permaneceu paralelo.

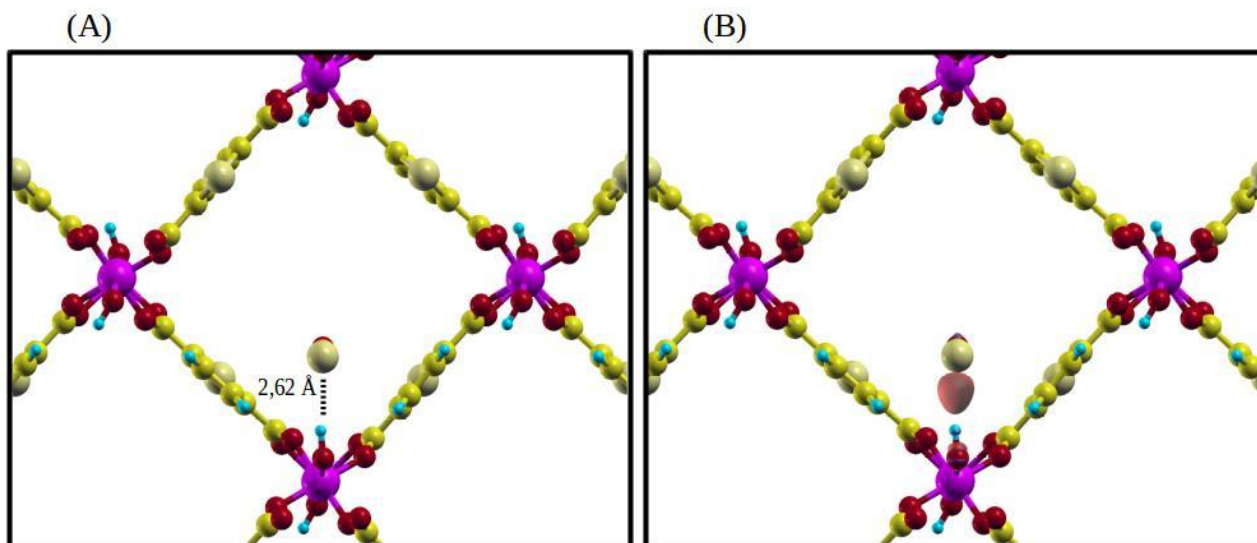
Figura 67 – (a) Interação da molécula de CO₂ com MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de 0,003 Bohr⁻³. Legenda de cores dos átomos: Al em rosa, C em amarelo, O em vermelho e H em azul.

Figura 68 – (a) Interação da molécula de COS com MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga

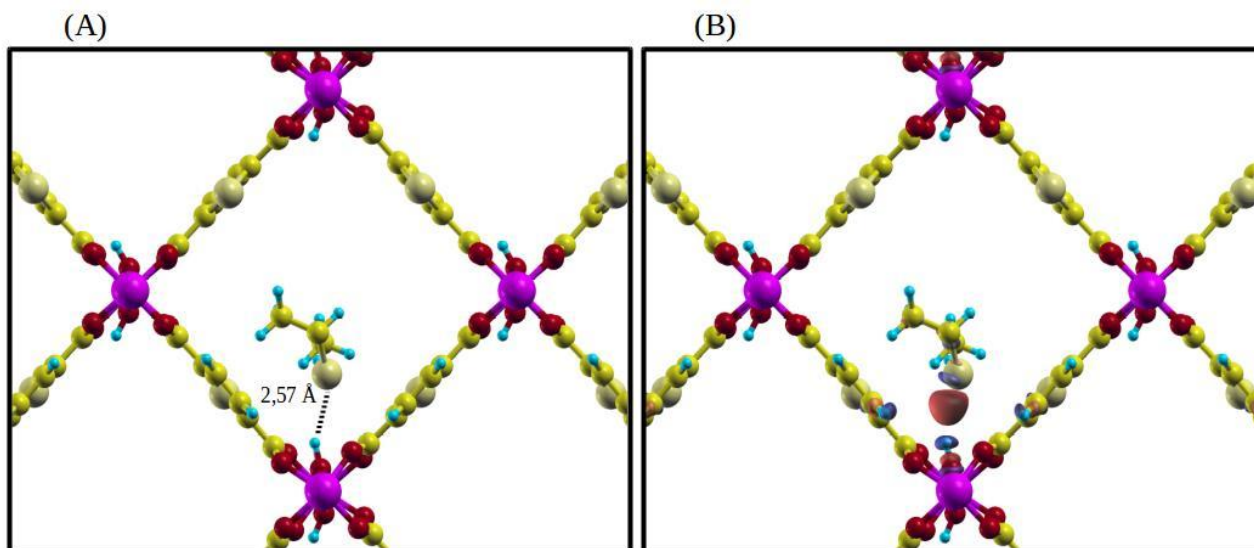


Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Al em rosa, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Em relação às moléculas sulfuradas, todas elas interagiram através de distâncias entre $2,45 - 2,57 \text{ \AA}$ entre seus respectivos átomos de enxofre e com o grupo hidroxila da SBU. As diferenças de densidade de carga evidenciaram uma transferência de carga entre os átomos de enxofre e o grupo hidroxila. No caso da molécula de etanotiol, uma redistribuição de carga foi vista para o carbono metilênico. Além disso, o átomo de hidrogênio do grupo tiol desse mesmo adsorvato interagiu com o átomo de oxigênio do ligante TDC, com um valor de distância de $2,78 \text{ \AA}$.

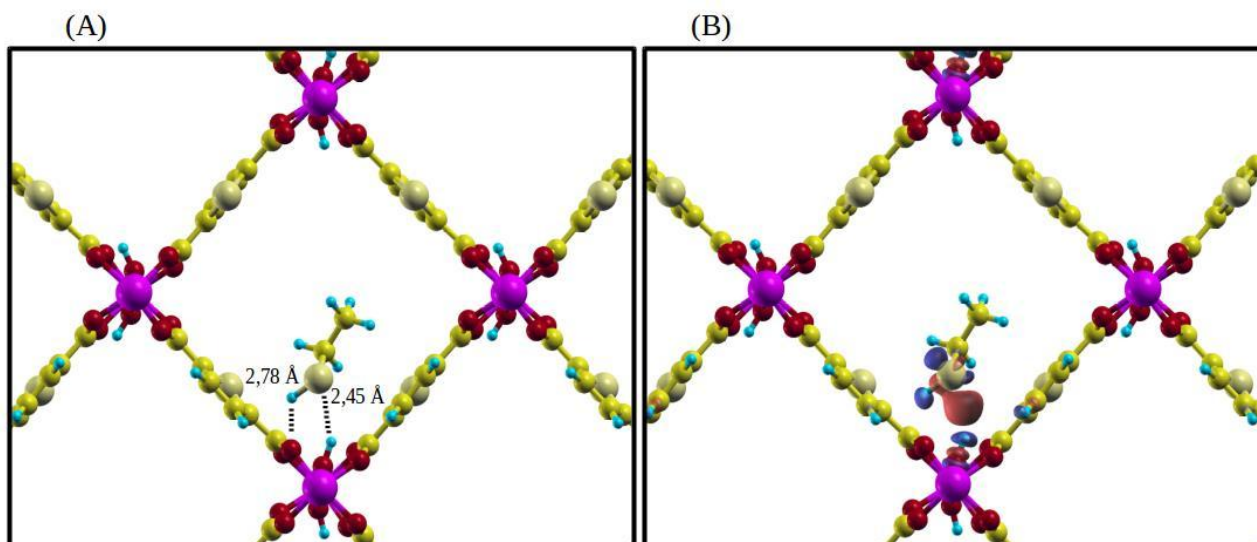
Figura 69 – (a) Interação da molécula de 2-propanotiol com MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Al em rosa, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

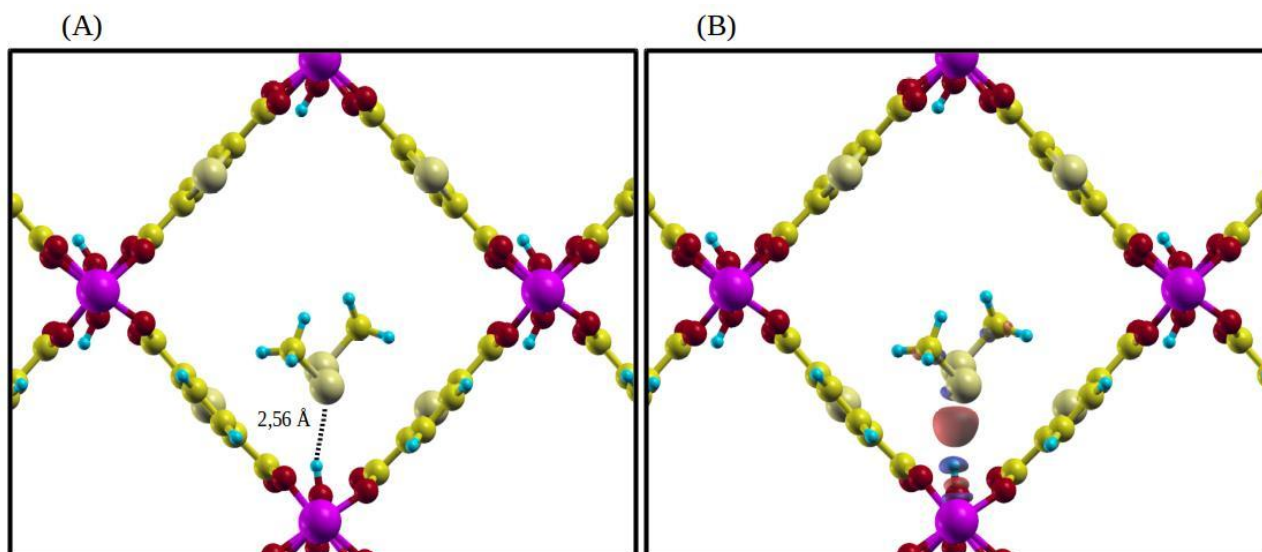
Figura 70 – (a) Interação da molécula de etanotiol com MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Al em rosa, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

Figura 71 – (a) Interação da molécula de DMDS com MIL-53-TDC(Al) e (b) Diferença de densidade de carga



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nota: O valor de isosuperfície foi de $0,003 \text{ Bohr}^{-3}$. Legenda de cores dos átomos: Al em rosa, C em amarelo, O em vermelho, S em amarelo claro e H em azul.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, os cálculos DFT examinaram minuciosamente as propriedades estruturais e eletrônicas de uma série de metais mistos na MOF MIP-177(Ti/M) ($M = \text{Zr}^{\text{IV}}$, Ru^{IV} , Ru^{III} , ou Fe^{III}). Os resultados mostraram que todos os metais dopantes substituem preferencialmente no sítio octaédrico de Ti presente na porção do trímero da SBU. Além disso, foi observado que a energia de gap de banda diminui consideravelmente com a dopagem de metal. Mais especificamente para as MM-MOF MIP-177(Ti/Ru), a energia de gap é drasticamente reduzida devido à hibridização dos estados 4d na oxo-cluster que compõe a SBU. Os cálculos demonstraram que uma dopagem de metal, mesmo em baixa concentração, pode ajustar o intervalo de banda da MIP-177 na faixa de 3,18 -3,82 em relação ao gap de 3,92 da MOF pura.

A presença concomitante de sítios básicos de Brønsted (Ru^{III} ou Fe^{III} -OH) e sítios ácidos de Lewis (Ti^{VI}) na MIP-177, podem oferecer caminhos promissores para a adsorção e posterior redução catalítica de pequenas moléculas. Espera-se que os resultados computacionais guiem os trabalhos experimentais que buscam pelo desenvolvimento de uma plataforma versátil da MIP-177 de metais misto para aplicações em fotocatalise.

O estudo das adsorções moleculares de H_2O , H_2S , CO_2 , COS , 2-propanotiol, DMDS e etanotiol na cavidade porosa das MOF: MOF-74(Mg), MOF-74(Mg) ativada, UiO-66(Zr), UiO-66(Zr)- NO_2 , MIL-125(Ti) e MIL-53-TDC(Al) foi realizado utilizando o método PBE-D3, o qual computa as forças de dispersão e apresenta boa transferibilidade e confiabilidade.

A análise das adsorções de contaminantes sulfurados (2-propanotiol, etanotiol, DMDS, COS , CO_2 e H_2S) e H_2O nas seis MOF avaliadas mostrou que a maioria das interações MOF:molécula dão ditadas por ligações de hidrogênio e interações de longo alcance, sendo estas associadas às forças de van der Waals. As MOF UiO-66(Zr) e MIL-125(Ti) apresentaram os melhores resultados das energias de ligação para a captura e retenção dos contaminantes. Em ambas, a ordem de seletividade obtida foi: moléculas sulfuradas organossulfuradas > $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$ > $\text{COS} + \text{CO}_2$. Desse modo, estas duas MOF são potenciais adsorvente sólidos para captação seletiva de moléculas sulfuradas na presença de concentrações consideráveis de vapor de água na atmosfera.

REFERÊNCIAS

- ABEDNATANZI, S.; DERAKHSHANDEH, P.G.; DEPAUW, H.; COUDERT, F.X.; VRIELINCK, H.; VAN DER VOORT, P.; LEUS, K. Mixed-metal metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 48, p. 2535-2565, 2019.
- AHMED, I.; JHUNG, S. H. Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 197-215, 2017.
- ANISIMOV, V. I.; GUNNARSSON, O. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. **Physical Review B**, v. 43, n. 10, p.7570-7574, 1991.
- ANISIMOV, V. I.; ARYASETIAWAN, F.; LICHTENSTEIN, A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 9, p. 767-808, 1997.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976.
- BADER, R.F.W. **Atoms in Molecules - A quantum theory**. Oxford University Press, New York, 1990.
- BAREA, E.; MONTORO, C.; NAVARRO, J. A. R. Toxic gas removal – metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 5419-5430, 2014.
- BELMABKHOUT, Y.; PILLAI, R. S.; ALEZI, D.; SHEKHAH, O.; BHATT, P. M.; CHEN, Z.; VAESEN, S.; WEIRELD, G.; PANG, M.; SUETIN, M.; CAIRNS, M.; SOLOVYEVA, V.; SHKURENKO, A. TALL, O. E.; MAURIN, G.; EDDAOUDI, M. Metal–organic frameworks to satisfy gas upgrading demands: fine-tuning the soc-MOF platform for the operative removal of H₂S. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 3293-3303, 2017.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review**, v. 50, n. 24, p. 17953-17979, 1994.
- BORLIDO, P. SCHIMIDT, J.; HURAN, A. W.; TRAN, F.; MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S. Exchange-correlation functionals for band gaps of solids: benchmark, reparametrization and machine learning. **npj Computational Materials**, v. 6, n. 96, p. 1-17, 2020.
- BUEKEN, B.; VERMOORTELE, F.; VANPOUCKE, D. E. P.; REINSCH, H.; TSOU, C. C.; VALVEKENS, P.; DE BAERDEMAEKER, T.; AMELOOT, R.; KIRSCHHOEK, C. E. A.; VAN SPEYBROECK, V.; MAYER, J. M.; DE VOS, D. A flexible photoactive titanium metal-organic framework based on a [Ti(IV)₃(μ₃-O)(O)₂(COO)₆] cluster. **Angewandte Chemie**, v. 54, p. 13912-13917, 2015.
- CHAEMCHUEN, S.; XIAO, X.; KLOMKLIANG, N.; YUSUBOV, M. S.; VERPOORT, F. Tunable Metal–Organic Frameworks for Heat Transformation Applications. **Nanomaterials**, v. 8, n. 661, p. 1-25, 2018.

CAPELLE, K. **A bird's eye view of density-functional theory**. Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Editora Livraria da Física, Juiz de Fora, 2002.

CASTELLS-GIL, J.; PADIAL, N. M.; ALMORA-BARRIOS, N.; GIL-SAN-MILLÁN, R.; ROMERO-ÁNGEL, M.; TORRES, V.; DA SILVA, I.; VIEIRA, B. C. J.; SCANLON, D. O.; DUNNILL, C. W.; BUCKERIDGE, J.; SHEVLIN, S. A.; LOGSDAIL, A. J.; WOODLEY, S. M.; CATLOW, C. R. A.; POWELL, M. J.; PALGRAVE, R.G; PARKIN, I. P.; WATSON, G. W.; KEAL, T. W.; SHERWOOD, P.; WALSH, A.; SOKOL, A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, p. 798-801, 2013.

CAVKA, J. H.; JAKOBSEN, S.; OLSBYE, U.; GUILLOU, N.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S.; LILLERUD, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 13850–13851, 2008.

CCDC. **Advancing MOFs with Materials Informatics, 2021**. Disponível em: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/white-paper-mofs/>. Acesso em: 12 jul. 2023.

CHEN, D. S.; XING, H. Z.; SU, Z. M.; WANG, C. G. Electrically Conductive Porous Metal–Organic Frameworks. **Chemical Communications**, v. 52, p. 2019–2022, 2016.

CHEN, G.; TAN, S. KOROS, W. J. JONES, C. W. Metal Organic Frameworks for Selective Adsorption of t-Butyl Mercaptan from Natural Gas. **Energy Fuels**, v. 29, n. 5, p. 3312-3321, 2015.

CHEN, X.; SHAO, B.; TANG, M. J.; HE, X. L.; YANG, F. J.; GUO, Z. P.; ZHANG, Z.; HE, C. T.; HUANG, F. P.; HUANG, J. Stabilized open metal sites in bimetallic metal-organic framework catalysts for hydrogen production from alcohols. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, p. 10869-10881, 2021.

CHEN, Y.; GAO, Y.; WANG, L.; GONG, H. The mechanism of MOF as a heterogeneous catalyst for propene hydroformylation: a DFT study. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 7, p. 1156-1167, 2022.

SIRIJARAENSRE, J. Structures and mechanisms of CO₂ cycloaddition with styrene oxide on bimetallic M–Cu–BTC MOFs (M = Mg, Ca, Al, and Ga): a DFT study, **New Journal of Chemistry**, v. 45, p. 4729-4737, 2021.

DAN-HARD, M.; SERRE, C.; FORT, T.; ROZES, L.; MAURIN, G.; SANCHEZ, C.; FÉREY, G. A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 10857–10859, 2009.

DAS, M. C.; XIANG, S.; ZHANG, Z.; CHEN, B. Functional Mixed Metal–Organic Frameworks with Metalloligands. **Angewandte Chemie**, v. 50, n. 45, p. 10510-10520, 2011.

DENG, Y.; VELLINGIRI, K.; KIM, K. H.; BOUKHVALOC, D. W.; PHILIP, L. Activation strategies of metal-organic frameworks for the sorption of reduced sulfur compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, p. 747-756, 2018.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; ASIRI, A. M.; GARCIA, H. Metal–Organic Frameworks as Catalysts for Oxidation Reactions. **Chemistry A European Journal**, v. 22, n. 24, p. 8012-8024, 2016.

DIETZEL, P. D. C.; BESIKIOTIS, V.; BLOM, R. Application of Metal-Organic Frameworks with Coordinatively Unsaturated Metal Sites in Storage and Separation of Methane and Carbon Dioxide. **Journal of Materials Chemistry**, v.19, p.7362–7370, 2009.

DOLGOPOLOVA, E. A.; BRANDT, A. J.; EJEBAVWO, O. A.; DUKE, A. S.; MADDUMAPATABANDI, T. D.; GALHENAGE, R. P.; LARSON, B. W.; REID, O. G.; AMMAL, S. C. A.; HEYDEN, A.; CHANDRASHEKHAR, M.; STAVILA, V.; CHEN, D. A.; SHUSTOVA, N. B. Electronic Properties of Bimetallic Metal–Organic Frameworks (MOFs): Tailoring the Density of Electronic States through MOF Modularity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, p. 5201–5209, 2017.

FABRIZIO, K.; LE, K.N.; ANDREEVA, A. B.; HENDON, C.H.; BROZEK, C. K. Determining Optical Band Gaps of MOFs. **ACS Materials Letters**, v. 4, p. 457-463, 2022.

FURUKAWA, H.; CORDOVA, K. E.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 1230444, 2013.

GARCÍA, C. L.; CANOSSA, S.; HADERMANN, J.; GORNI, G.; OROPEZA, F.E.; O'SHEA, V. A. P.; IGLESIAS, M.; MONGE, M. A.; PUEBLA, E. G.; GÁNDARA, F. Heterometallic Molecular Complexes Act as Messenger Building Units to Encode Desired Metal-Atom Combinations to Multivariate Metal–Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, p. 16262–16266, 2022.

GAPONTSEV, V. V.; KURMAEV, E. Z.; SATHISH, C. I.; YUN, S.; PARK, J. G.; STRELTSOV, S. V. Spectral and magnetic properties of Na₂RuO₃. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, p. 1-5, 2017.

GENG, P.; DU, M.; GUO, X.; PANG, H.; TIAN, Z.; BRAUNSTEIN, P.; XU, Q. Bimetallic Metal-Organic Framework with High-Adsorption Capacity toward Lithium Polysulfides for Lithium-sulfur Batteries. **Energy & Environmental Materials**, v. 5, p. 599-607, 2022.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R. et al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, p. 395502-395521, 2009.

GLOVER, T. G.; PETERSON, G. W.; SCHINDLER, B. J.; BRITT, D.; YAGHI, O. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 2, p. 163-170, 2011.

GOEDECKER, S.; TETER, M.; HUTTER, J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. **Physical Review B**, v. 54, p. 1703-1710, 1996.

GONG, J.; KATZ, M. J.; KERTON, F. M. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using zirconium-containing metal–organic frameworks using microwave heating. **RSC Advances**, v. 8, p. 31618–31627, 2018.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, p. 178-1799, 2006.

GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.

GRINBERG, I.; RAMER, N. J.; RAPPE, A. M. Quantitative criteria for transferable pseudopotentials in density functional theory. **Physical Review B**, v. 63, n. 201102, p. 1-4, 2001.

GU, L.; DENG, G.; HUANG, R.; SHI, X. Optimization of Fe/Ni organic frameworks with core-shell structures for efficient visible-light-driven reduction of carbon dioxide to carbon monoxide. **Nanoscale**, v. 14, p. 15821-15831, 2022.

HAMON, C. S. L.; THOMAS, D.; THIERRY, L.; FRANCK, M.; FERREY, G.; WEIRELD, G. D. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) Metal-Organic Frameworks at Room Temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 8775–8777, 2009.

HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, p. 1494-1497, 1979.

HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 329-339, 2015.

HENDON, C. H.; TIANA, D.; FONTECAVE, M.; SANCHEZ, C.; D'ARRAS, L.; SASSOYE, C.; ROZES, L.; MELLOTT-DRAZNIIEKS, C.; WALSH, A. Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 10942–10945, 2013.

HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. **Computational Materials Science**, v. 36, p. 354–360, 2006.

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

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v. 136, n. 3b, p. B864, 1964.

HOWARTH, A. J.; PETERS, A. W.; VERMEULEN, N. A.; WANG, T. C.; HUPP, J. T.; FARHA, O. K. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 29, p. 26–39, 2017.

HOWE, J. D.; MORELOCK, C. R.; JIAO, Y.; CHAPMAN, K. W.; WALTON, K. S.; SHOLL, D. S. Understanding structure, metal distribution, and water adsorption in mixed-metal MOF-74. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 627-635, 2021.

IBRAHIM, H. H.; MOHAMED, A.A.; IBRAHIM, I. A. M. Electronic and optical properties of mono and co-doped anatase TiO₂: First principles calculations. **Materials Chemistry and Physics** v. 252, n. 12328, p. 1-9, 2020.

IDRISSI, S.; ZITI, S.; LABRIM, H.; BAHMAD, L. Sulfur doping effect on the electronic properties of zirconium dioxide ZrO₂. **Materials Science and Engineering B**, v. 270, n. 115200, p. 1-9, 2021.

IQBAL, R.; AKBAR, M. B.; AHMAD, A.; HUSSAIN, A.; ALTAF, N.; IBRAHEEM, S.; YASIN, G.; KHAN, M. A.; TABISH, M.; KUMAR, A.; MAJEED, M. K.; SALEEM, A.; ALI, S. Exploring

the Synergistic Effect of Novel Ni-Fe in 2D Bimetallic Metal-Organic Frameworks for Enhanced Electrochemical Reduction of CO₂. **Advanced Materials Interfaces**, v. 9, p. 1-11, 2022.

JABARI, A. Y.; MOHAJER, A. Photo-induced reversible nitric oxide capture by Fe–M(CO₂H)₄ (M = Co, Ni, Cu) as a building block of mixed-metal BTC-based MOFs, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 24, p. 22859-22870, 2020.

JAMES, S. L. Metal-organic frameworks. *Chemical Society Review*, v. 32, p. 276–288, 2003.

JANTHON, P.; LUO, S. A.; KOZLOV, S. M.; VINES, F.; LIMTRAKUL, J.; TRUHLAR, D. G.; ILLAS, F. Bulk Properties of Transition Metals: A Challenge for the Design of Universal Density Functionals. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 9, p. 3832–3839, 2014.

Jl, Z.; LI, T.; YAGHI, O. M. Sequencing of metals in multivariate metal-organic frameworks. **Science**, v. 369, p. 674-680, 2020.

KANTOROVICH, L. **Quantum theory of the solid state: An introduction**. Springer Science & Business Media, v. 136, 2004.

KIDNAY, A. J.; PARRISH, W. R.; MCCARTNEY, D. G. **Fundamentals of Natural Gas Processing**. CRC Press, Florida, 2011.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 48, p. 1425-1430, 1982.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, p. 1253-1266, 1999.

KONDO, M.; YOSHITOMI, T.; MATSUZAKA, H.; KITAGAWA, S.; SEKI, K. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M₂(4, 4'-bpy)₃(NO₃)₄]·xH₂O}_n (M = Co, Ni, Zn). **Angewandte Chemie**, v. 36, p. 1725-1727, 1997.

KRUKAU, A. V.; VYDROV, O. A.; IZMAYLOV, A. F.; SCUSERIA, G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, p. 224106, 2006.

LEI, T.; FAN, X.; LV, F.; JIANG, B. Theoretical Study on Adsorption Behavior of SF₆ Decomposition Components on Mg-MOF-74. **Nanomaterials**, v. 13, n. 1705, p. 1–14, 2023.

LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276–279, 1999.

LI, H.; EDDAOUDI, M.; GROY, T. L.; YAGHI, O. M. Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 33, p. 8571–8572, 1998.

LI, H.; WANG, K.; SUN, Y.; LOLLAR, C. T.; LI, J.; ZHOU, H.-C. Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks. **Materials Today**, v. 21, n. 2, p. 108-121, 2018.

- LI, N.; XU, J.; FENG, R.; HU, T. L.; BU, X. H. Governing metal–organic frameworks towards high stability. **Chemical Communications.**, v. 52, p. 8501–8513, 2016.
- LIU, C.; ZHANG, R.; WEI, S.; WANG, J.; LIU, Y.; LI, M.; LI, R. Selective removal of H₂S from biogas using a regenerable hybrid TiO₂/zeolite composite. **Fuel**, v. 157, p. 183–190, 2015.
- LIMA, L. L.; TAVARES, S. R.; SOARES, C. V.; MAURIN, G.; LEITÃO, A. A. A systematic first-principles exploration of the impact of metal doping on the electronic properties of MOF MIP-177(Ti). *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 357, n. 112607, p. 1-9, 2023.
- LIU, H.; LI, Q. Q.; ZHOU, L.; DENG, B.; PAN, P. H.; ZHAO, S. Y.; LIU, P.; WANG, Y. Y.; LI, J. L. Confinement of Organic Dyes in UiO-66-Type Metal–Organic Frameworks for the Enhanced Synthesis of [1,2,5]Thiadiazole[3,4-g]benzoimidazoles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 145, n. 32, p. 17588-17596, 2023.
- LIU, J.; WENG, M.; LI, S.; CHEN, X.; CEN, J.; JIE, J.; XIAO, W.; ZHENG, J.; PAN, F. High-throughput HSE study on the doping effect in anatase TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, p. 39-53, 2019.
- LIAO, P.; CARTER, E. A. New concepts and modeling strategies to design and evaluate photo-electro-catalysts based on transition metal oxides. **Chemical Society Reviews.**, v. 42, p. 2401-2422, 2013.
- LIANG FENG, KUN-YU WANG, JEREMY WILLMAN, AND HONG-CAI ZHOU. Hierarchy in Metal–Organic Frameworks. **ACS Central Science**, v. 6, n. 3, p. 359-367, 2020.
- LU, B.; WANG, S.; ZHAO, L.; ZHOU, D.; DONG, S.; WANG, G. Selective and superior capture of phosphate by using bimetallic bismuth-based metal-organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, v. 425, p. 1-10, 2021.
- MADDOX, R. N., MORGAN, J. Gas Conditioning and Processing: Gas and Liquid Sweetening. **Campbell Petroleum Series**, v. 4, 1998.
- MANCUSO, J. L.; MROZ, A. M.; LE, K. N.; HENDON, C. H. Electronic Structure Modeling of Metal–Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 120, p. 16, 8641–8715, 2020.
- MANDAL, B. CHUNG, J. S.; KANG, S. G.; Exploring the geometric, magnetic and electronic properties of Hofmann MOFs for drug delivery. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 31316-31324, 2017.
- MARDIROSIANA, A.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, n. 19, p. 2315-2372, 2017.
- MASOOMI, M. Y.; MORSALI, A.; DHAKSHINAMOORTHY, A.; GARCIA, H. Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal-organic Framework Functionality and Design. **Angewandte Chemie**, v. 58, n. 43, p. 15188-15205, 2019.
- MATTSSON, A. E. Density Functional Theory: In Pursuit of the “Divine” Functional. **Science**, v. 298, p. 759–760, 2002.

MÉNDEZ-GALVÁN, M.; CELAYA, C. A.; JARAMILLO-QUINTERO, O. A.; MUÑIZ, J.; DÍAZ, G.; LARA-GARCÍA, H. A. Tuning the band gap of M-doped titanate nanotubes (M = Fe, Co, Ni, and Cu): an experimental and theoretical study. **Nanoscale Advances**, v. 3, p. 1382–1391, 2021.

MENG, O.; WANG, T.; LIU, E.; MA, X.; GE, O.; GONG, J. Understanding electronic and optical properties of anatase TiO₂ photocatalysts co-doped with nitrogen and transition metals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.15, p. 9549-9561, 2013.

METHFESSEL, M.; PAXTON, A. T. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. **Physical Review B**, v. 40 (1989) p. 3616-3621, 1989.

MILLAGE, F.; WALTON, R. MIL-53 and its Isoreticular Analogues: a Review of the Chemistry and Structure of a Prototypical Flexible Metal-Organic Framework. **Israel Journal of Chemistry**, v. 58, 1-18, 2018.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. **Physical Review B**, v. 13, p. 5188–5192, 1976.

MOUCHAHAM, G.; WHANG, S. SERRE, C. **The Stability of Metal–Organic Frameworks. Book: Metal-Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis.**, p. 1-28, 2018.

MORAES P. I. R.; TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; LEITÃO, A. A.; Ab Initio Study of Layered Double Hydroxides Containing Iron and Its Potential Use as Fertilizer. J. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 9965–9974, 2016.

MOUNFIELD, W. P.; HAN, C.; PANG, S. H.; TUMULURI, U.; JIAO, Y.; BHATTACHARYYA, S.; DUTZER, M. R.; NAIR, S.; WU, Z.; LIVELY, R. P.; SHOLL, D. S.; WALTON, K. S. Synergistic Effects of Water and SO₂ on Degradation of MIL-125 in the Presence of Acid Gases. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 48, 27230-27240, 2016.

MURILLO, B.; ZORNOZA, B.; DE LA IGLESIA, O.; WANG, S.; SERRE, C.; TÉLLEZ, C.; CORONAS, J. Tin-Carboxylate MOFs for Sugar Transformation into Methyl Lactate. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 2624-2629, 2019.

MUTHUKRISHNAN, S.; VIDYA, R.; SJÅSTAD, A. O. Band gap engineering of anatase TiO₂ by ambipolar doping: A first principles study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 299, n. 127467, p. 1-8, 2023.

NATH, A. Conductive Metal-Organic Frameworks: Electronic Structure and Electrochemical Applications. **Chemistry A European Journal**, v. 27, n. 45, p. 11482-11538, 2021.

NAZARIAN, D.; GANESH, P.; SHOLL, D. S. BENCHMARKING Density Functional Theory Predictions of Framework Structures and Properties in a Chemically Diverse Test Set of Metal–Organic Frameworks. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 22432–22440, 2015.

PADIAL, P. M.; LERMA-BERLANGA, B.; ALMORA-BARRIOS, N.; CASTELLS-GIL, J.; DA SILVA, I.; DE LA MATA, M.; MOLINA, S. I.; HERNÁNDEZ-SAZ, J.; PLATERO-PRATS, A. E.; TATAY, S.; MARTI-GASTALDO, C. Heterometallic Titanium-Organic Frameworks by Metal-Induced Dynamic Topological Transformations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, p. 6638–6648, 2020.

PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8800-8802, 1986.

- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865, 1996.
- PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. **AIP Conference Proceedings**, v. 577, n. 1, p. 1–20, 2001.
- PERDEW, J. P.; KURTH, S. **Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century**. Lecture Notes in Physics, v. 620, Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
- PETIT, C.; MENDOZA, B.; BANDOSZ, T. J. Hydrogen sulfide adsorption on MOFs and MOF/graphite oxide composites. **ChemPhysChem**, v. 11, n. 17, p. 3678–3684, 2010.
- PINTO, R. V.; WANG, S.; TAVARES, S. R.; PIRES, J.; ANTUNES, F.; VIMONT, A.; CLET, G.; DATURI, M.; MAURIN, G.; SERRE, C.; PINTO, M. L. Tuning Cellular Biological Functions Through the Controlled Release of NO from a Porous Ti-MOF. **Angewandte Chemie**, v. 59, p. 5135-5143, 2020.
- RADA, Z. H.; ABID, H. R.; SHANG, J.; SUN, H.; HE, Y.; WEBLEY, P.; LIU, S.; WANG, S. Functionalized UiO-66 by Single and Binary (OH)₂ and NO₂ Groups for Uptake of CO₂ and CH₄. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 29, p. 7924-7932, 2016.
- RAPPE, A. M.; RABE, K. M.; KAXIRAS, E.; JOANNOPOULOS, J. D. Optimized pseudopotentials. **Physical Review B**, v. 41, p. 1227-1227, 1990.
- RAMER, N. J.; RAPPE, A. M. Designed nonlocal pseudopotentials for enhanced transferability. **Physical Review B**, v. 59, p. 12471-12478, 1999.
- RASUL, S.M.; SABER, D.R.; AZIZ, S. B. Role of Titanium replacement with Pd atom on band gap reduction in the anatase Titanium Dioxide: First-Principles calculation approach. **Results in Physics**, v. 38, p. 105688, 2022.
- RIOU, D.; ROUBEAU, O.; FÉREY, G. Composite microporous compounds. Part I: Synthesis and structure determination of two new vanadium alkylidiphosphonates (MIL-2 and MIL-3) with three-dimensional open frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 23, n. 1-2, p. 23-31, 1998.
- ROCHELLE, G. T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. **Science**, v. 325, p. 1652–1654, 2009.
- ROGGE, S. M. J.; YOT, P.G.; JACOBSEN, J.; MUNIZ-MIRANDA, F.; VANDENBRANDE, S.; GOSCH, J.; ORTIZ, V.; COLLINGS, I. E.; DEVAUTOUR-VINOT, S.; MAURIN, G.; STOCK, N.; VAN SPEYBROECK, V. Charting the Metal-Dependent High-Pressure Stability of Bimetallic UiO-66 Materials. **ACS Materials Letters**, v. 2, p. 438-445, 2020.
- ROSEN, A.S., FUNG, V., HUCK, P.; O'DONNELL, C. T.; HORTON, M. K.; TRHLAR, D. G.; PERSSON, K. A.; NOTESTEIN, J. M.; SNURR, R. Q. High-throughput predictions of metal–organic framework electronic properties: theoretical challenges, graph neural networks, and data exploration. **npj Computational Materials**, v. 8, n. 112, p. 1-10, 2022.
- ROSI, N. L.; KIM, J.; EDDAOUDI, M.; CHEN, B.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 5, p. 1504–1518, 2005

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, p. 3–14, 2004.

SALEEM, H.; RAFIQUE, U.; DAVIES, R. P. Investigations on post-synthetically modified UiO-66-NH₂ for the adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 221, p. 238-244, 2016.

SANATI, S.; MORSALI, A.; GARCIA, H. First-row transition metal-based materials derived from bimetallic metal–organic frameworks as highly efficient electrocatalysts for electrochemical water splitting. **Energy & Environmental Science**, v. 15, p. 3119-3151, 2022.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al. Highly reversible sorption of H₂S and CO₂ by an environmentally friendly Mg-based MOF. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, p. 6900–16909, 2018.

SANTA CLARA, J. G.; OLIVOS-SUAREZ, A. I.; GONZALEZ-NELSON, A.; OSADCHII, D.; NASALEVICH, M. A.; VAN DER VEEN, M. A.; KAPTEIJN, F.; SHEVELEVA, A. M.; VEBER, S.L.; FEDIN, M.V; MURRAY, A. T.; HENDON, C. H.; WALSH, A.; GASCON, J. Revisiting the Incorporation of Ti(IV) in UiO-type Metal-Organic Frameworks: Metal Exchange versus Grafting and Their Implications on Photocatalysis. **Chemistry Materials**, v. 29, p. 8963-8967, 2017.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica**, p. 751–767, 1976.

SIBILLE, R.; MAZET, T.; MALAMN, B.; WANG, Q.; DIDELOT, E.; FRAÇOIS, M. Site Dependent Substitutions in Mixed-Metal Metal–Organic Frameworks: A Case Study and Guidelines for Analogous Systems. **Chemistry of Materials**, v. 27, p. 133–140, 2015.

SINGLETON, J. **Band Theory and Electronic Properties of Solids**. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, OUP Oxford, 2001.

SOARES, C. V.; MAURIN, G.; LEITÃO, A.A. Computational Exploration of the Catalytic Degradation of Sarin and Its Simulants by a Titanium Metal–Organic Framework. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, p. 19077-19086, 2019.

STEENHAUT, T.; HERMANS, S.; FILINCHUK, Y. Green synthesis of a large series of bimetallic MIL-100(Fe,M) MOFs. **New Journal of Chemistry**, v. 44, p. 3847–3855, 2020.

SUN, L.; CAMPBELL, M.; DINCA, M. Electrically Conductive Porous Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie*, v. 55, n. 11, p. 3566–3579, 2016.

SYZGANTSEVA, M. A.; IRELAND, C. P.; EBRAHIM, F. M.; SMIT, B.; SYZGANTSEVA, O. A. Metal Substitution as the Method of Modifying Electronic Structure of Metal-Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, p. 6271-6278, 2019.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Dover Publ., New York, 1996.

TALAVERA, Ricardo Martin Rojas. **Caracterização de sistemas, simulação e otimização de etapas da planta de processamento de gás natural**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia

Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A Grid-Based Bader Analysis Algorithm without Lattice Bias. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, 1-7, 2009.

TANG, Y.; ZHANG, Z.; JIN, Y.; GAO, S.; HUANG, D.; XU, S.; ZOU, R. Kinetic and Thermodynamic Insights into Advanced Energy Storage Mechanisms of Battery-Type Bimetallic Metal–Organic Frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 34, p. 10338-10346, 2022.

TANNERT, N.; ERNST, S. J.; JANSEN, C.; BART, H. J.; HENNINGER, S. K.; JANIÁK, C. Evaluation of the highly stable metal–organic framework MIL-53(Al)-TDC (TDC = 2,5-thiophenedicarboxylate) as a new and promising adsorbent for heat transformation applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, p. 17706-17712, 2018.

TAO, J., PERDEW, J. P., STAROVEROV, V. N., SCUSERIA, G. E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta–Generalized Gradient, Approximation Designed for Molecules and Solids. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 14, p. 146401-05, 2003.

TSCHEENSE, B. L.; REIMER, N.; HSU, C-W.; REINSCH, H.; SIEGEL, R.; CHEN, W-J; LIN, C-H, CADIAU, A.; SERRE, C.; SENKER, J.; STOCK, N. New Group 13 MIL-53 Derivates based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 643, p. 1600–1608, 2017.

VAESEN, S.; GUILLERM, V.; YANG, Q.; WIERSUM, A.D.; MARSZALEK, B.; GIL, B.; VIMONT, A.; DATURI, M.; DEVIC, T.; LLEWELLYN, P. L.; SERRE, C.; MAURIN, G.; DE WEIRELD, G. A robust amino-functionalized titanium(IV) based MOF for improved separation of acid gases. **Chemical Communications**, v. 49, n. 86, p. 10082-10084, 2013.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, p. 7892-7895, 1990.

VAN DE VOORDE, BUEKEN, B.; DENAYER, J.; DE VOS, D. Adsorptive separation on metal–organic frameworks in the liquid phase. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 5766-5788, 2014. VELLINGIRI, K.; DEEP, A.; KIM, K. Metal–Organic Frameworks as a Potential Platform for Selective Treatment of Gaseous Sulfur Compounds. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 44, n. 8, p. 29835-29857B, 2016.

VERMOORTELE, F.; BUEKEN, B.; BARS, G. L.; VAN DE VOORDE, V.; VANDICHEL, M.; HOUTHOOFD, K.; VIMONT, A.; DATURI, M.; WAROQUIER, M.; VAN SPEYBROECK, V.; KIRSCHHOCK, C.; DE VOS, D. E. Synthesis Modulation as a Tool to Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr). **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 31, p. 11465-11468, 2013.

WAERENBORGH, J.C.; JAGIELLO, J.; NAVARRO, J.A.R.; TATAY, S.; MARTÍ-GASTALDO, C. Heterometallic Titanium–Organic Frameworks as Dual-Metal Catalysts for Synergistic Non-buffered Hydrolysis of Nerve Agent Simulants. **Chem**, v. 6, p. 1-14, 2020.

WANG, L.; MAXISCH, T.; CEDER, G. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework. **Physical Review B**, v. 73, p. 195107-1-6, 2006.

WANG, S.; KITAO, T.; GUILLOU, N.; WAHIDUZZAMAN, M.; MARTINEAU-CORCOS, C.; NOUAR, F.; TISSOT, A.; BINET, L.; RAMSAHYE, N.; DEVAUTOUR-VINOT, S.; KITAGAWA, S.; SEKI, S.; TSUTSUI, Y.; BRIOIS, V.; STEUNOU, N.; MAURIN, G.; UEMURA, T.; SERRE, C. A phase transformable ultrastable titanium-carboxylate framework for photoconduction. **Nature Communications**, v. 9, p. 1-9, 2018.

WANG, S.; WANG, Y.; HUO, J. M.; YUAN, W. Y.; ZHANG, P.; LI, S. N.; ZHAI, Q. G. Multivariate indium–organic frameworks for highly efficient carbon dioxide capture and electrocatalytic conversion. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v.10, p. 158-167, 2023.

WANG, X.; LI, Z.; SHI, J.; YU, Y. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanowires, nanorods, and nanobelts. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 9346–93844, 2014.

WEISSKER, H. C.; BOTTARO, S.; SOTTILE, F.; VENIARD, V.; REINING, L.; ONIDA, G. Accuracy of the pseudopotential approximation in ab initio theoretical spectroscopies. **Physical Review B**, v. 78, n. 2451124 p. 1-14, 2008.

WIKIPEDIA. **Pseudopotencial**. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Pseudopotential>. Acesso em: 17 jun. 2023.

WONGSAKULPHASATCH, S.; NOUAR, F.; RODRIGUEZ, J.; SCOTT, L.; LE GUILLOUZER, C.; DEVIC, T.; HORCAJADA, P.; GRENECHE, J. M.; LLEWELLYN, P. L.; VIMONT, A.; CLET, G.; DATURI, M.; SERRE, C. Direct accessibility of mixed-metal (III/II) acid sites through the rational synthesis of porous metal carboxylates. **Chemical Communications**, v. 51, 10194–10197, 2015.

WU, X. P.; GAGLIARDI, L.; TRUHLAR, D. G. Cerium Metal–Organic Framework for Photocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, p. 7904-7912, 2018.

WU, X. P.; GAGLIARDI, L.; TRUHLAR, D. G. Metal doping in cerium metal-organic frameworks for visible-response water splitting photocatalyst. **Journal of Chemical Physics**, v. 150, n.041701, p. 1-9, 2019.

XIAO, Y.; LI, M.; CHEN, J. R.; LIAN, X.; HUANG, Y. L.; HUANG, X. C. The missing MIL-101(Mn): geometrically guided synthesis and topologically correlated valence states. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 9, p. 6124-6132, 2022.

YAGHI, O. M.; LI, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. **Nature**, v. 378, p. 703–706, 1995.

YAGHI, O. M.; KALMUTZKI, M. J.; DIERCKS, C. S. **Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019.

YUSUF, V. F.; MALEK, N. I.; KAILASA, S. K. Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. **ACS Omega**, v. 7, n. 49, p. 44507-44531, 2022.

ZÁRATE, J. A. et al. Outstanding reversible H₂S capture by an Al(III)-based MOF. **Chemical Communications**, v. 55, p. 3049–3052, 2019.

ZHANG, X. et al. A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 49, p. 7406-7427, 2020.

ZHAO, Y., TRUHLAR, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, p. 157–167, 2008.

ZHOU, H.-C. J.; KITAGAWA, S. Metal–Organic Frameworks (MOFs). **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 5415–5418, 2014.

ZHOU, H.-C.; LONG, J. R.; YAGHI, O. M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 673-674, 2012.

ZHU, B.; DONG, S.; LIU, Z.; GAO, Y.; ZHU, X.; XIE, M.; LIU, Q. Enhanced peroxidase-like activity of bimetal (Fe/Co) MIL-101 for determination of tetracycline and hydrogen peroxide. **New Journal of Chemistry**, v. 46, p. 21834-21844, 2022.

APÊNDICE A – Dados complementares do estudo de dopagem na MIP-177(Ti)

Tabela A1 - Distâncias de ligação (Å)

Ligação	MIP-177(Ti) _{exp.}	MIP-177(Ti) _{sim.}	MIP-177 (Ti/Zr ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{III})	MIP-177 (Ti/Fe ^{III})
M–O ₍₁₎ formate	2.0018	1.9913	2.0850	2.0948	2.0967	1.9886
M–O ₍₂₎ mdip	2.1219	2.1300	2.2124	2.1039	2.0945	1.9778
M–O ₍₃₎ mdip	2.1236	2.1331	2.2171	2.1083	2.0919	1.9616
M–O ₍₄₎ μ ₃	1.9488	1.9431	2.0879	2.0498	2.0523	1.9414
M–O ₍₅₎ μ ₂	1.8280	1.8272	1.9965	2.0098	2.1227	1.9793
M–O ₍₆₎ μ ₂	1.8086	1.8128	1.9785	1.9238	2.0173	1.8899
M–O ₍₄₎ μ ₃ –Ti _h	3.5059	3.5012	3.6303	3.6046	3.5822	3.5155
M–O ₍₅₎ μ ₂ –Ti _t	3.4463	3.4120	3.5670	3.5884	3.7753	3.7037
M–O ₍₆₎ μ ₂ –Ti _t	3.4462	3.4119	3.5469	3.6019	3.6093	3.4949
M–formate–Ti _t	6.1957	6.1583	6.2716	6.1974	6.1912	6.1440

Tabela A3 – Ângulos de ligação (°)

Ângulo	MIP-177(Ti) _{exp.}	MIP-177(Ti) _{sim.}	MIP-177(Ti/Zr ^{IV})	MIP-177(Ti/Ru ^{IV})	MIP-177(Ti/Ru ^{III})	MIP-177(Ti/Fe ^{III})
O ₍₁₎ formate–M–O ₍₂₎ mdip	81.791	80.553	85.496	82.542	84.574	83.784
O ₍₁₎ formate–M–O ₍₃₎ mdip	83.543	82.879	81.666	92.105	92.836	91.656
O ₍₁₎ formate–M–O ₍₄₎ μ ₃	161.841	162.092	159.782	168.507	170.947	171.656
O ₍₁₎ formate–M–O ₍₅₎ μ ₂	92.716	91.659	96.864	83.822	83.848	84.742
O ₍₁₎ formate–M–O ₍₆₎ μ ₂	95.503	95.517	94.243	95.592	94.009	93.354
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₃₎ mdip	83.283	77.853	81.608	84.638	86.682	87.269
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₄₎ μ ₃	83.560	84.072	82.184	86.312	87.258	88.639
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₅₎ μ ₂	91.379	92.947	90.812	92.933	91.502	91.359
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₆₎ μ ₂	173.774	168.699	175.088	176.718	178.096	176.684
O ₍₃₎ mdip–M–O ₍₄₎ μ ₃	84.143	84.966	80.726	89.626	90.577	91.466
O ₍₃₎ mdip–M–O ₍₅₎ μ ₂	173.859	169.932	172.361	175.509	176.361	176.267
O ₍₃₎ mdip–M–O ₍₆₎ μ ₂	90.857	91.185	93.498	92.749	92.125	91.148
O ₍₄₎ μ ₃ –M–O ₍₅₎ μ ₂	98.316	98.275	99.271	93.994	92.488	91.971
O ₍₄₎ μ ₃ –M–O ₍₆₎ μ ₂	97.976	97.838	96.667	95.672	94.241	94.317
O ₍₅₎ μ ₂ –M–O ₍₆₎ μ ₂	94.357	97.775	94.088	89.541	89.607	90.044
M– ₍₄₎ μ ₃ –Ti _h	128.567	127.858	128.083	129.386	128.457	130.155
M–O ₍₅₎ μ ₂ –Ti _t	142.761	139.214	140.959	145.540	135.485	138.383
M–O ₍₆₎ μ ₂ –Ti _t	142.762	139.212	139.727	144.398	149.588	150.756

Tabela A4 – Cargas de Bader

Atom	MIP-177-(Ti/Ru ^{IV})			MIP-177-(Ti/Ru ^{III})			MIP-177-(Ti/Fe ^{III})		
	BC _{up}	BC _{down}	$\Delta_{(\text{up-down})}$	BC _{up}	BC _{down}	$\Delta_{(\text{up-down})}$	BC _{up}	BC _{down}	$\Delta_{(\text{up-down})}$
M	3.7975	2.2260	1.5715	3.6084	2.6401	0.9683	9.2830	4.7783	4.5047
O ₍₁₎ formate	3.8245	3.8359	-0.0114	3.8420	3.8492	-0.0072	3.9004	3.8417	0.0587
O ₍₂₎ mdip	3.8503	3.8533	-0.0030	3.8607	3.8645	-0.0038	3.9086	3.8584	0.0502
O ₍₃₎ mdip	3.8512	3.8679	-0.0167	3.8565	3.8673	-0.0108	3.9104	3.8522	0.0582
O ₍₄₎ μ_3	3.5425	3.5300	0.0125	3.5427	3.5393	0.0034	3.5763	3.5357	0.0406
O ₍₅₎ μ_2	3.4866	3.4356	0.0510	3.7635	3.7693	-0.0058	3.8084	3.7632	0.0452
O ₍₆₎ μ_2	3.5897	3.3333	0.2564	3.4749	3.4662	0.0087	3.5196	3.4606	0.0590

Tabela A5 – Cargas de Löwdin

Atom	MIP-177-(Ti/Ru ^{IV})				MIP-177-(Ti/Ru ^{III})				MIP-177-(Ti/Fe ^{III})			
	Total	s orbital	p orbital	d orbital	Total	s orbital	p orbital	d orbital	Total	s orbital	p orbital	d orbital
M	7.5951 (1.3301)	0.4013 (0.0048)	0.8080 (-0.0018)	6.3858 (1.3271)	7.7141 (0.8709)	0.3926 (0.0045)	0.7754 (0.0018)	6.5461 (0.8646)	15.3510 (4.0816)	2.4638 (0.0148)	7.0526 (0.0092)	5.8345 (4.0577)
O ₍₁₎ formate	6.2816 (0.0007)	1.6247 (0.0010)	3.1404 (-0.0003)		6.2887 (-0.0007)	1.6189 (-0.0002)	4.6699 (-0.0005)		6.3281 (0.1082)	1.6075 (0.0156)	4.7206 (0.0926)	
O ₍₂₎ mdip	6.3224 (0.0164)	1.6203 (0.0017)	4.7021 (0.0148)		6.3066 (0.0075)	1.6136 (0.0009)	4.6931 (0.0065)		6.3455 (0.0972)	1.6068 (0.0151)	4.7387 (0.0822)	
O ₍₃₎ mdip	6.3271 (-0.0030)	1.6239 (0.0008)	4.7032 (-0.0038)		6.3045 (-0.0055)	1.6134 (-0.0000)	4.6910 (-0.0055)		6.3515 (0.1091)	1.6024 (0.0167)	4.7491 (0.0924)	
O ₍₄₎ μ ₃	6.5921 (0.0398)	1.7393 (0.0014)	4.8528 (0.0384)		6.5914 (0.0246)	1.7361 (0.0002)	4.8553 (0.0244)		6.6363 (0.1050)	1.7314 (0.0188)	4.9050 (0.0862)	
O ₍₅₎ μ ₂	6.4693 (0.0837)	1.7469 (0.0020)	4.7224 (0.0817)		6.5982 (-0.0006)	1.6567 (-0.0003)	4.9415 (-0.0003)		6.6367 (0.1032)	1.6561 (0.0161)	4.9806 (0.0871)	
O ₍₆₎ μ ₂	6.4494 (0.3415)	1.7523 (0.0057)	4.6971 (0.3359)		6.4679 (0.0302)	1.7408 (-0.0000)	4.7271 (0.0302)		6.5164 (0.1319)	1.7293 (0.0199)	4.7870 (0.1120)	

Tabela A6 – Cargas Löwdin dos orbitais d

Orbital	MIP-177-(Ti/Ru ^{IV})	MIP-177-(Ti/Ru ^{III})	MIP-177-(Ti/Fe ^{III})
d _{z2}	0.0839	0.0874	0.6901
d _{xz}	0.6198	0.7085	0.8775
d _{yz}	0.0119	0.0254	0.9096
d _{x2- y2}	0.1658	0.0287	0.7174
d _{xy}	0.4457	0.0146	0.8637
Total	1.3271	0.8646	4.0577

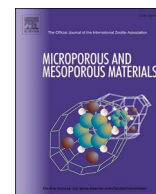
Table S5. Löwdin charges for each d orbitals and the total charge of MIP-177-LT-(Ti/M), where M = Ru^{IV}, Ru^{III} and Fe^{III}.

ANEXO A – Artigo da Tese



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

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

A systematic first-principles exploration of the impact of metal doping on the electronic properties of MOF MIP-177(Ti)

Larissa L. Lima^a, Sergio R. Tavares^b, Carla V. Soares^{a,c}, Guillaume Maurin^c, Alexandre A. Leitão^{a,*}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil

^b Instituto de Pesquisas de Produtos Naturais Walter Mors, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 21941-599, Brazil

^c ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Metal-organic frameworks
Titanium
Transition metal doping
Band gap modulation
Density functional theory

ABSTRACT

Metal Organic Frameworks offer an unprecedented versatility in terms of chemical functionality (metal nodes, organic linkers) and pore size/shape that make this family of porous materials attractive for many applications. Herein, a computational study based on periodic Density Functional Theory is conducted to systematically explore the doping of the $\text{Ti}_{12}\text{O}_{15}$ inorganic node of the microporous MIP-177(Ti) MOF by a series of transition metals including Fe, Ru and Zr. A first structural analysis revealed that all doping metals preferentially substitute the corner-sharing trimers of Ti octahedra. The band gap was further demonstrated to be highly tunable by a low concentration of metal doping with band gaps ranging from 3.18 eV (MIP-177(Ti/Ru^{IV})) to 3.82 eV (MIP-177(Ti/Fe^{III})) vs 3.92 eV for the pristine MIP-177(Ti). This trend is explained in light of a careful analysis of the electronic properties of each doped system. This computational work is expected to pave the way towards the development of a platform of mixed metal MIP-177(Ti/M) with controllable electronic properties of utmost importance for potential applications of photocatalysis among others.

1. Introduction

Metal-organic framework (MOF) is one of the most recent classes of nanoporous materials assembled from metallic clusters connected by organic linkers [1–3]. Their high tunability in terms of chemical composition and pore size/shape have made this family of materials attractive for many applications including gas storage and separation [4, 5], water sorption [6], catalysis [7,8], and drug delivery [9]. In particular, the incorporation of mixed metal nodes via direct synthesis or post-modification routes has been widely explored to not only tune the electronic properties of MOFs for potential applications in the fields of electronic conductors [10], sensing [11], photo-electronics [12] and electro-/photo-catalysis [13,14] among others [14–17], but also to strengthen the chemical stability of the MOF frameworks.

In complement to a myriad of experimental works [18–23], computational studies have been reported to gain a better understanding of the electronic properties of these mixed-metal MOFs and the synergistic action of the two metal centers located next to each other [24,25] at the origin of their attractive properties and improved stabilities. DFT

calculations were already employed for the analysis of the electronic structure of doped materials and some recent examples show the potentiality of this computational tool [26–30]. Typically, Howe et al. revealed that the mixed-metal MOF-74 (Mg–Ni–MOF-74, and Mg–Cd–MOF-74) are thermodynamically favorable, by coupling periodic Density Functional Theory (DFT) calculations and experimental characterizations. Moreover, they suggested that the metals tend to be randomly distributed instead of forming “dimer” arrangements and proposed that the metal node doping is a reliable strategy for increasing the stability of MOFs towards H_2O or other chemical species by strengthening the metal–ligand bond [31]. Syzgantseva et al. [32] reported DFT calculations to assess the impact of the metal doping on the band gap/band edge position of MIL-125(Ti)– NH_2 and UiO-66(Zr)– NH_2 with the objective to fine tune the electronic properties of these two MOFs for prospective photovoltaics, sensing, and photocatalytic applications. In this work, the authors screened a wide range of metal doping to identify the optimum MOFs in terms of band gap and effective charge separation. These predictions were experimentally validated for UiO-66- NH_2 (Zr/Nb) and MIL-125- NH_2 (Ti/V) [32].

* Corresponding author.

E-mail address: alexandre.leitao@ufjf.edu.br (A.A. Leitão).

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112607>

Received 19 February 2023; Received in revised form 9 April 2023; Accepted 13 April 2023

Available online 18 April 2023

1387-1811/© 2023 Elsevier Inc. All rights reserved.

It is noteworthy that theoretical works on mixed-metal UiO-66 predicted the possibility to increase the photocatalytic activity of these materials for water splitting through the preparation of heterometallic configurations with Zr, Ce, or Ti ions in the metal node [33,34]. The metal-doping favors the photoinduced ligand-to-metal charge transfer mechanism promoting the response to visible light. Rogge and co-workers [35] reported the mechanical stability of monometallic and bimetallic UiO-66 materials by combining experiments and molecular simulations. It was found that the intrinsic mechanical stability of bimetallic UiO-66(Zr/Ce) decreases nonlinearly upon cerium incorporation, while UiO-66(Zr/Hf) maintains the same mechanical stability whatever the zirconium/hafnium ratio.

The seek for new photocatalytic, electrochemical and electrocatalytic materials, as well as interfaces for devices, makes the doping in MOFs very appealing due to several reasons. It is possible to adjust the value of the energy gap and even modify its nature (direct or indirect) by isomorphous substitutions of some cations in the lattice. Furthermore, new active chemical sites (especially Brønsted sites) can be formed due to charge compensation caused by the metal exchanges. Herein, a systematic computational investigation is reported, based on quantum chemical calculations at the DFT-level to explore the metal-doped structures of MOF MIP-177(Ti/M) ($M = \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{Ru}^{\text{IV}}, \text{Ru}^{\text{III}}$ or Fe^{III}) and the impact of metal doping on the electronic properties of this MOF. The pristine Ti^{IV} material MIP-177(Ti) in its low temperature form (MIP-177(Ti)-LT) has been intensively investigated for different potential applications owing to its large surface area, high porosity, high chemical and high thermal robustness as well as its attractive physical/electronic properties [36,37]. Typically, MIP-177(Ti) exhibits promising photoconductive response [38]. This MOF is composed of $\text{Ti}_{12}\text{O}_{15}$ oxoclusters connected through mdip ligands (mdip = 3,3',5,5' tetracarboxy-diphenylmethane) and formate groups, delimiting an array of large hexagonal channels and narrow rectangular windows with ca. 1.1 and 0.3 nm of free diameter, respectively running along the c-axis and a-b plane (see Fig. 1a). The inorganic node consists of a central cyclic hexamer of Ti octahedra capped above and below by corner-sharing trimers of Ti octahedra as illustrated in Fig. 1b. Interestingly, Fe- and Sn-doped MIP-177 were recently prepared by direct synthesis as demonstrated by Wang et al. and Murillo et al., respectively [38,39], with the incorporated metal occupying the same crystallographic position than Ti. The Fe-doped MIP-177 exhibits fourfold improvement of electrical conductivity at 373 K compared to the parent MIP-177(Ti). The Sn-doped MIP-177 was found to improve the yield of the catalytic production of methyl lactate from sugars (glucose and sucrose) [39]. The doping of this MOF architecture thus demonstrated to be effective to tune its electronic-related properties, although no theoretical studies have been performed to understand these experimental observations. Therefore, our computational work aims to first identify the most stable configurations of the mixed metal MIP-177(Ti/M) and further assess how the incorporation of the transition metals impact the electronic structures, charge distributions as well as the band gap of this MOF architecture.

2. Computational methods

The MIP-177(Ti) structure was first built considering its hexagonal symmetry (space group $P6/mmm$ and cell parameters $a = b = 22.5943$ (4) Å and $c = 12.3060(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$) [38]. A representative version of the mixed-metal versions of MIP-177(Ti/M) was constructed by replacing one titanium atom from the 24 existing positions in the conventional unit cell by another metal M ($M = \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{Ru}^{\text{IV}}, \text{Ru}^{\text{III}}$ or Fe^{III}). This corresponds to a M/Ti ratio of 1:24 (0.0416) i.e., a metal substitution rate of 4.16% in the parent MIP-177(Ti) in line with the Fe and Sn metal contents previously incorporated in the doped MIP-177(Ti/Fe) [38] and MIP-177(Ti/Sn) [39] samples.

DFT calculations were performed using the Quantum Espresso package [40], which implements DFT [41,42] under periodic boundary conditions [43] with plane wave functions as basis set. The exchange-correlation (XC) functionals were described by the generalized gradient approximation (GGA-PBE) [44]. Different functionals (PBE [44], revPBE [45], and PBEsol [46]), as well as the dispersion-included method PBE-D2 [47], were considered. The PBE functional was found to provide accurate results for the given lattice parameters. In the case of the open-shell metals ($\text{Ru}^{\text{IV}}, \text{Ru}^{\text{III}}$ and Fe^{III}), the spin polarization ($n_{\text{UP}}(\vec{r}) - n_{\text{DOWN}}(\vec{r})$) was computed for the geometry optimizations. Furthermore, the Hubbard correction was also employed to accurately describe the strong on-site Coulombic repulsion among the localized transition metal 3d/4d electrons. The considered values of the parameter U are of 3.90 eV for Fe [48] and 3.00 eV for Ru [49]. The Methfessel-Paxton smearing technique was used [50] with a broadening of 0.065 eV (0.005 Ry) to smooth the Fermi distribution. The total magnetization was constrained for all the simulations and the values were of 2, 1, and $5 \mu_{\text{B}}$ (Bohr magneton) for $\text{Ru}^{\text{IV}}, \text{Ru}^{\text{III}}$ and Fe^{III} , respectively.

Ultrasoft pseudopotentials [51] were used to describe the ion cores of atoms. The Kohn-Sham one-electron states were expanded in a plane wave basis set until the kinetic cutoff energy was equal to 815 eV (60 Ry). The first Brillouin zone was sampled at the Γ -point to fully geometry-optimize all the MIP-177(Ti/M) structures (both cell parameters and atomic positions relaxed). For each set of lattice parameters, the relative ion positions were relaxed until all the force components were lower than $0.0135 \text{ eV Bohr}^{-1}$ ($0.001 \text{ Ry Bohr}^{-1}$).

In the case of the DOS (Density of States) calculations, the Monkhorst-Pack [52] k -point sampling of $3 \times 3 \times 6$ was used for the non-self-consistent calculation. For more accurate band gap predictions, we also used the HSE06 [53] functional with the inclusion of 25% of exact Hartree-Fock exchange. The Hartree-Fock exchange term was expanded with a cutoff energy of 475 eV (35 Ry). This cutoff was chosen based on convergence tests of band gaps with different values, from 270 to 1085 eV (20 Ry to 80 Ry).

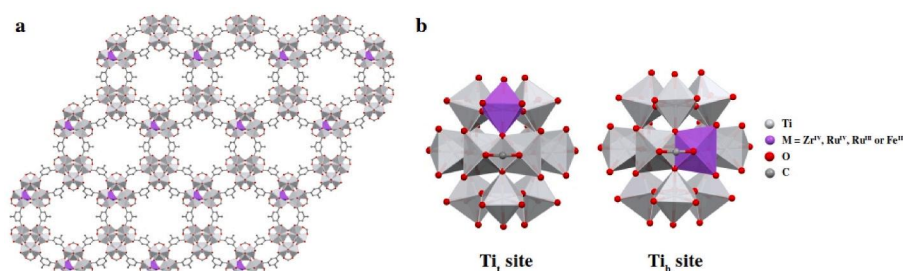


Fig. 1. (a) Illustration of the mixed-metal MIP-177(Ti/M) structure explored in this work, exhibiting hexagonal channels along the z-direction, where $M = \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{Ru}^{\text{IV}}, \text{Ru}^{\text{III}}$ or Fe^{III} , and (b) illustrations of $\text{Ti}_{11}\text{MO}_{15}$ ($M = \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{Ru}^{\text{IV}}, \text{Ru}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$) SBU cluster. Among the 24 possible Ti substitution positions in the convention unit cell of MIP-177, cyclic hexamer of Ti octahedra and corner sharing trimers of Ti octahedra are labeled as Ti_h and Ti_t respectively.

3. Results and discussion

3.1. Most energetically favorable configurations of the doped MIP-177 (Ti/M)

The DFT-relaxed lattice parameters for the pristine MIP-177(Ti) were found to be $a = b = 22.35 \text{ \AA}$ and $c = 12.17 \text{ \AA}$, being in good agreement with the corresponding experimental data ($a = b = 22.5943(4) \text{ \AA}$ and $c = 12.3060(3) \text{ \AA}$ (deviation of about 1%) [38]. While the chemical environment of the substituted Ti^{IV} remains the same as that in the pristine MOF, in the case of the Zr^{IV} and Ru^{IV} doping, the insertion of doped metals with the oxidation state +III (Fe^{III} , Ru^{III}) is accommodated by adjusting the nature of the chemical environment of the considered substituted Ti metal sites with the protonation of the surrounding oxygen atom. Such adjustment is done in order to maintain the charge neutrality of the system [54]. Indeed, for all the generated systems, both Ti and the doping metal possess the same coordination number.

Fig. 2 presents the comparison between the electronic energies of the geometry-optimized MIP-177(Ti/M) structures. For each composition, the reference value of the relative energy corresponds to the most stable structure. In the case of Zr^{IV} and Ru^{IV} , two possible configurations, corresponding to the substitution of either Ti_h or Ti_t sites, have been explored. Regarding Fe^{III} and Ru^{III} , the additional proton needed to compensate the charge can be localized on six possible oxygen positions illustrated in Fig. 3. In order to reduce the computational costs of these preliminary tests, the spin polarization was not accounted, and a restricted closed-shell scheme was considered. The configuration with the lowest electronic energy was taken as the most favorable structure for each doped system. It is relevant to add that the total energy comparisons were made only among the polymorphs with the same compositions and, by consequence, only the same main effects on electronic interactions and final geometry were considered. The same set of methods and parameters were used in each group of polymorphs.

For the MIP-177(Ti/ Zr^{IV}) and MIP-177(Ti/ Ru^{IV}) systems, the most favorable configurations were obtained through the substitution of Ti at the Ti_t sites (Fig. 2). The same situation holds true for MIP-177(Ti/ Ru^{III}) and MIP-177(Ti/ Fe^{III}). More specifically for MIP-177(Ti/ Ru^{III}), the two most stable substituted Ti_t configurations with distinct positions of the protons on the O_{μ_2} are characterized by a small energy difference (2.4 kJ mol^{-1}), indicating that they are equiprobable. The doping in the Ti_h site is unfavorable for all configurations, when compared to the Ti_t site, with the relative energies exceeding 27.0 kJ mol^{-1} . The same behavior was observed for MIP-177(Ti/ Fe^{III}), where two Ti_t -substituted structures also exhibit very similar relative energies. However, the relative energy of one configuration (substitution at the Ti_h site with protonation at O_{μ_2}) was approximately 1.8 kJ mol^{-1} . Such relative energy suggests a possible occupation in this position. These results show that the doped metal tends to replace Ti in t position, because the similarity of the ion size and the same coordination number minimizes the strain effects.

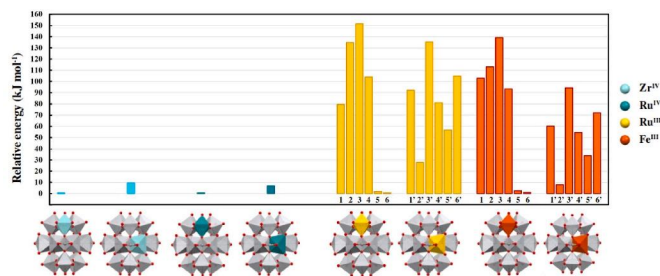


Fig. 2. Relative energy (in kJ mol^{-1}) of the MIP-177(Ti/M) configurations for $M = \text{Zr}^{\text{IV}}$ (Cyan), Ru^{IV} (Green), Ru^{III} (Yellow), and Fe^{III} (Orange) substituted in Ti_t (left) and Ti_h (right) sites and the six different positioning of the protons for the Fe^{III} and Ru^{III} doped structures, which are labeled by numbers below the bars.

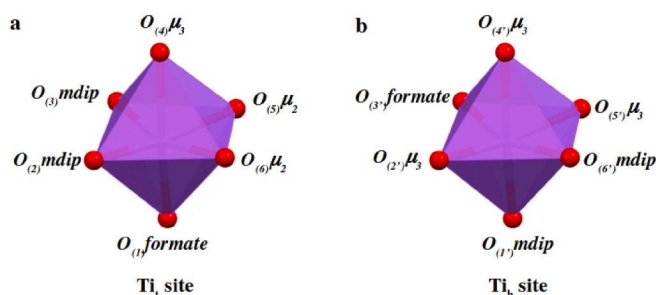


Fig. 3. Oxygen atoms are labeled to highlight their six possibilities for adding a proton of Ti_t and Ti_h sites.

To estimate the stability of the doped systems, we calculated the formation energies of all systems, including the pristine one. Although free energies of formation are more suitable for comparison with experimental data, they depend on the synthetic route for the metal doping. Hence, the computation of cohesion energies and their comparison with the pristine value is a much simpler approach to estimate the stability of the doped structures. The following equation was used:

$$E_F = \frac{E_{\text{MIP-177(Ti/M)}} - \sum_i E_i}{N}$$

where $E_{\text{MIP-177(Ti/M)}}$ is the total electronic energy of the MIP-177(Ti/M) unit cell, while E_i corresponds to the energy of a single atom and in a cubic cell of 15 \AA . The energy difference is normalized by the number of atoms in the unit cell (N).

The formation energies for the most stable configurations are -5.97 eV , -6.05 eV , -6.04 eV , -6.02 eV , and -6.02 eV for pristine, Zr^{IV} , Ru^{IV} , Ru^{III} , and Fe^{III} -doped MIP-177, respectively. The formation energies for all doped MOFs present very similar values that are about 1.3% lower than that of the pristine MIP-177 (approximately 8.10 kJ mol^{-1} in magnitude compared to the pristine structure), showing that the substitutions are energetically favored. Such result is supported by the fact that Fe- [38] and Sn-doped MIP-177 [39] were already synthesized. Therefore, we can conclude that the doped compounds, investigated herein, can also be synthesized, since their formation energies are comparable to MIP-177-(Ti/Fe).

3.2. Structural properties

The unit cell parameters of the most stable doped MIP-177(Ti/M) structures identified in section 3.1 are summarized in Table 1. One can first notice that the DFT-predicted cell parameters for the MIP-177 (Ti/ Fe^{III}) are in agreement with the experimental data reported previously by Wang et al. [38] for the doped MIP-177(Ti/Fe) sample (cell volume = $5440(1) \text{ \AA}^3$ and $a = b = 22.577(2) \text{ \AA}$, $c = 12.323(1) \text{ \AA}$). This doped structure only shows a cell dimension expansion of about 6% as compared to the pristine MIP-177(Ti) and the same trend is observed for the other doping metals.

Table 1
DFT-predicted cell parameters and cell volumes for the pristine and doped MIP-177(Ti/M) MOFs.

Cell parameters	MIP-177 (Ti)	MIP-177 (Ti/ Zr^{IV})	MIP-177 (Ti/ Ru^{IV})	MIP-177 (Ti/ Ru^{III})	MIP-177 (Ti/ Fe^{III})
a (\AA)	22.35	22.76	22.74	22.66	22.61
b (\AA)	22.35	22.76	22.75	22.69	22.64
c (\AA)	12.17	12.44	12.41	12.41	12.38
α ($^\circ$)	90	90.05	89.83	89.92	90.04
β ($^\circ$)	90	90.07	89.97	89.98	89.85
γ ($^\circ$)	120	120.06	119.98	119.26	119.29
V (\AA^3)	5261.4	5576.6	5564.6	5566.0	5528.9

There is only a slight expansion of the cell parameters as a function of the doping metal, with the following sequence: MIP-177(Ti/Zr^{IV}) > MIP-177(Ti/Ru^{IV}) > MIP-177(Ti/Ru^{III}) > MIP-177(Ti/Fe^{III}). This sequence qualitatively matches the expected trend when comparing the octahedrally coordinated ionic radii of each cation: Ti^{IV} (74.5 p.m.) < Fe^{III} (75.0 p.m.) < Ru^{IV} (76.0 p.m.) < Ru^{III} (82.0 p.m.) < Zr^{IV} (86.0 p.m.) [55]. Furthermore, the hexagonal symmetry is maintained for all MIP-177(Ti/M) structures. These similar values of ionic radii and coulombic charges justify the strategy of metal doping in the MIP-177 for tuning the band gaps [31,32,56,57].

A slight distortion could be observed for all doped MIP-177(Ti/M) in the octahedral environment. The ionic radii effects are also observed in the selected bond lengths and bond angles around the metal centers (see Fig. 4 and Table 2). The variation of bond distances explains the unit cell expansion for the three lattice vectors *a*, *b* and *c*. Bond angles also increased for bonds along the *z*-axis (O₍₁₎formate–M–O₍₄₎μ₃) and along *ab*, mainly through mdip ligands. The results for O₍₁₎formate–M–O₍₅₎μ₂ vary according to the metal doping, the corresponding angle increasing for Zr while decreasing for the others. By analyzing the bonds and angles between the doping metal and the oxygen atoms from mdip linkers and from Oμ₂, it can be inferred that the distortion of the octahedron follows the qualitatively order: Zr^{IV} > Ru^{III} > Ru^{IV} > Fe^{III}. It is important to highlight that, for the structures MIP-177(Ti/Zr^{IV}), MIP-177(Ti/Ru^{IV}) and MIP-177(Ti/Ru^{III}), the higher the number of 4d electrons is, the longer the bond length becomes, especially for M–O₍₄₎μ₃, M–O₍₅₎μ₂ and M–O₍₆₎μ₂.

Table 3 reports the calculated Bader charges [58] for the first coordination sphere and neighboring M/Ti atoms in all doped MIP-177 (Ti/M). An electron transfer from the neighbor oxygen atoms to the doping metal atom can be noticed, which is expected due to the small octahedral environment distortion. Indeed, the Bader charge of Zr presents an increase of +0.37, while Ru^{IV}, Ru^{III} and Fe^{III} show a charge decrease of –0.31, –0.51 and –0.35, respectively, when compared to the charge of Ti_i of the pristine MOF. The comparison with the partial charges of the pristine structure shows that the nature of the doping metal also affects the charges of the other Ti atoms. For the replacement with Zr^{IV}, we can notice the same behavior of MIP-177, while for the Ti_t and Ti_h charges of the other doping systems, there is a decrease of 0.02 and 0.01 for Ru^{IV}-doped and, 0.03 and 0.01 for Ru^{III}- and Fe^{III}-doped MIP-177. Moreover, the charge analysis indicates an increase of the negative charge for the O_{μ2}–H atoms in the doped Ru^{III} or Fe^{III} structures, generating a M³⁺–OH Brønsted base site. This observation is reminiscent with what was reported for MUV-101(Fe), which showed a synergistic action of Ti^{IV} Lewis acid and Fe^{III}–OH Brønsted base sites for an effective degradation of the Sarin gas simulant DIFP (diisopropyl fluorophosphate) [59].

The Bader charge polarizations (Table S3) were defined herein as the difference between the up and down charges for the Ru and Fe-doped systems. As can be seen in Table 3, the polarization is more concentrated in the doping metals, as expected. Their neighboring oxygen atoms show very subtle polarization values, except for the oxygen Oμ₂ of MIP-177(Ti/Ru^{IV}), with a value of about 0.26. Therefore, one could argue that the doping metals influence its first neighbors (the oxygen

atoms) and, consequently, the M–O bonding is significantly affected, leading to a wider range of bond lengths compared to the pristine MIP-177(Ti) structure.

To support the previous analysis, the spin density distributions of the open-shell structures were investigated by means of an isosurface construction, as depicted in Fig. 5. The total magnetizations ($\int n_{up} - n_{down} d^3 \vec{r}$) estimates the number of unpaired electrons for the doped structures containing Ru^{IV}, Ru^{III}, and Fe^{III}, which are equal to 2.00, 1.00 and 5.00 μ_B, respectively. For the absolute magnetizations ($\int |n_{up} - n_{down}| d^3 \vec{r}$) of the doped structures, the values are of 2.21, 1.15 and 5.04 μ_B.

The plots of spin densities combined with the total magnetization data show the exact location of spin polarization in Ru and Fe-doped structures. The spin densities are mainly localized at the doping metal sites, with small spin-up lobes at the neighbor oxygen atoms, being consistent with the Bader charge analysis. Since the Bader charge method does not provide the individual contributions of each orbital projection to the total charge, Löwdin charges were also computed to better determine the spin distribution (see Tables S4 and S5 in the Supporting Information). The Löwdin charges indicate that the spin polarization at the doping site arises from the d states. The polarization values at the d states are 1.33, 0.86, and 4.06, for Ru^{IV}, Ru^{III}, and Fe^{III} respectively. The d states hybridization explains the different shapes of the isosurface plots on the metal doping. For the Ru^{IV}-doped system, d_{xz} and d_{xy} states predominantly contribute to the spin densities, while, for MIP-177(Ti/Ru^{III}), the local spin polarization is mainly composed of d_{yz} ones. All d orbitals of Fe^{III} have an important contribution to the spin density located at the doping site, resulting in a quasi-spherical shape.

3.3. Electronic properties

The band structure and density of states of the MIP-177(Ti/M) structures were computed with the same PBE functional that was used for the geometry optimization. The HSE06 functional were performed for more accurate band gap predictions (Table 4). The band gap energies predict a semiconducting behavior for all structures of this study. The values obtained from the GGA-PBE are substantially smaller when compared to that calculated with HSE06 functional, as expected. For the pristine MIP-177(Ti), the band gaps are equal to 2.80 eV and 3.92 eV for PBE and HSE06, respectively. The HSE06 value is comparable with that obtained for other Ti materials, such as bulk anatase (3.2 eV) [60], nano-sized anatase (3.4–3.9 eV) [61], MIL-125 (3.7 eV) [62] and COK-69 (3.8 eV) [63]. The band gaps using the HSE06 functional are expected to be the most accurate for the band gap energies screening due to the partial addition of the exact exchange interaction to the effective Kohn-Sham potential.

The band gap energy of the doped structures using both functionals follow a similar trend (Ru^{IV} < Ru^{III} < Fe^{III} < Zr^{IV}), except for a slight difference of 0.1 eV in the values of Zr^{IV} and Fe^{III} with HSE06 functional. This hybrid functional has been shown to yield a remarkable agreement with the experimental optical gaps [64], especially for MOFs. These results suggest that the band gap can be finely tuned in a wide range of

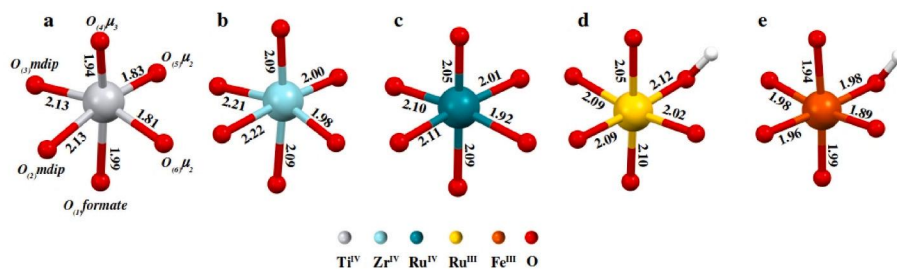


Fig. 4. Bond lengths in the octahedra MO₆. The values are reported in angstrom, for the most stable configuration in each composition.

Table 2Angle values (in degrees), for the pristine and doped MIP-177(Ti/M), M = Zr^{IV}, Ru^{IV}, Ru^{III} and Fe^{III} from octahedron MO₆.

Angle	MIP-177(Ti)exp.	MIP-177(Ti)sim.	MIP-177 (Ti/Zr ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{III})	MIP-177 (Ti/Fe ^{III})
O ₍₁₎ formate–M–O ₍₂₎ mdip	81.791	80.553	85.496	82.542	84.574	83.784
O ₍₁₎ formate–M–O ₍₃₎ mdip	83.543	82.879	81.666	92.105	92.836	91.656
O ₍₁₎ formate–M–O ₍₄₎ μ3	161.841	162.092	159.782	168.507	170.947	171.656
O ₍₁₎ formate–M–O ₍₅₎ μ2	92.716	91.659	96.864	83.822	83.848	84.742
O ₍₁₎ formate–M–O ₍₆₎ μ2	95.503	95.517	94.243	95.592	94.009	93.354
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₃₎ mdip	83.283	77.853	81.608	84.638	86.682	87.269
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₄₎ μ3	83.560	84.072	82.184	86.312	87.258	88.639
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₅₎ μ2	91.379	92.947	90.812	92.933	91.502	91.359
O ₍₂₎ mdip–M–O ₍₆₎ μ2	173.774	168.699	175.088	176.718	178.096	176.684
O ₍₃₎ mdip–M–O ₍₄₎ μ3	84.143	84.966	80.726	89.626	90.577	91.466
O ₍₃₎ mdip–M–O ₍₅₎ μ2	173.859	169.932	172.361	175.509	176.361	176.267
O ₍₃₎ mdip–M–O ₍₆₎ μ2	90.857	91.185	93.498	92.749	92.125	91.148
O ₍₄₎ μ3–M–O ₍₅₎ μ2	98.316	98.275	99.271	93.994	92.488	91.971
O ₍₄₎ μ3–M–O ₍₆₎ μ2	97.976	97.838	96.667	95.672	94.241	94.317
O ₍₅₎ μ2–M–O ₍₆₎ μ2	94.357	97.775	94.088	89.541	89.607	90.044

Table 3

Bader charges for the pristine and doped MIP-177(Ti/M), M = Zr^{IV}, Ru^{IV}, Ru^{III} and Fe^{III}, of the neighboring Ti^{IV} atoms and O atoms coordinated to M. For comparison, the polarization of the corresponding charge values is given in parentheses. Herein, the charge polarization is defined as the difference between the up and down charges.

Atom	MIP-177	MIP-177 (Ti/Zr ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{IV})	MIP-177 (Ti/Ru ^{III})	MIP-177 (Ti/Fe ^{III})
Ti _t	2.25	2.25	2.22	2.23	2.23
Ti _h	2.26	2.26	2.25	2.25	2.25
M	–	2.62	1.94	1.74	1.90
O ₍₁₎ formate	–1.76	–1.72	–1.64 (–0.0114)	–1.71 (–0.0072)	–1.74 (0.0587)
O ₍₂₎ mdip	–1.78	–1.79	–1.71 (–0.0030)	–1.74 (–0.0038)	–1.75 (0.0502)
O ₍₃₎ mdip	–1.78	–1.79	–1.72 (–0.0167)	–1.74 (–0.0108)	–1.74 (0.0582)
O ₍₄₎ μ3	–1.11	–1.17	–1.06 (0.0125)	–1.08 (0.0034)	–1.09 (0.0406)
O ₍₅₎ μ2	–1.01	–1.08	–0.91 (0.0510)	–1.53 (–0.0058)	–1.57 (0.04452)
O ₍₆₎ μ2	–1.01	–1.08	–0.90 (0.2564)	–0.94 (0.0087)	–0.97 (0.0590)

values by incorporating the doping metal even at a low concentration.

Since a good qualitative correlation between the PBE and HSE06 band gaps was observed, the band structures for all MIP-177(Ti/M) configurations were then constructed with the GGA approximation. All band structures were plotted by sampling the k-space along the high symmetry directions in the first Brillouin zone, as proposed by Wang et al. [38]. The corresponding data are depicted in Fig. 6. The transition metal doping significantly affects the energy band structure compared to the pristine structure. From Fig. 6, one can note that new electronic bands arise in the characteristic gap of the pristine structure (Fig. 6a), thus altering the band gap of the doped MOFs. This feature can be easily perceived in the case of MIP-177(Ti/Ru^{IV}) and MIP-177(Ti/Ru^{III}) (Fig. 6c and d). The bands at the valence band maximum (VBM) and

conduction band minimum (CBM) for all investigated MOFs, are very flat, due to the large unit cell parameters. The band structure of MIP-177 (Ti/Zr^{IV}) is very similar to that of MIP-177(Ti), and both have an indirect band gap. For MIP-177(Ti), the bandgap takes place between K and A, with an energy value of 2.80 eV, while MIP-177(Ti/Zr^{IV}) presents a bandgap transition between G and A, with an energy value of 2.72 eV. For the spin-polarized band structures of the Ru- and Fe-doped systems, the flat band behavior prevents the identification of the transition nature (direct or indirect). Their band structures also contain new midgap states, which decrease the energy gap values.

To investigate the contributions to the band structures, density of states (DOS), partial DOS (PDOS) and the squared Kohn-Sham orbitals of the frontier states were plotted in Fig. 7. These analyses were also performed by using PBE. For MIP-177(Ti), the VBM is composed of oxygen and carbon states, while the Ti 3d states mainly contribute to the CBM. The contribution of the mdip ligand can be clearly seen by examining the frontier squared orbital of VBM, where the lobes are concentrated in the aromatic rings and to a lesser extent in the neighboring oxygen atoms. It can also be noticed that, for the CBM, the major contributions come from the Ti site of the hexamer cycle.

Compared to the pristine MIP-177(Ti), the Zr-doped MIP-177 has a similar PDOS in terms of pattern: the bottom of the CBM is dominated by carbon and oxygen states, whereas the top of the VBM is dominated by d states from the Ti sites. Such similarity can be easily explained by the fact that both Zr and Ti are group IV transition metals and have 4 valence electrons. With respect to the CBM composition, the introduction of Zr slightly increases the densities of Ti states. This effect can be correlated

Table 4

Calculated band gaps (in eV) for MIP-177 and MIP-177-(Ti/M), using PBE and HSE06 functionals.

Method	MIP-177	MIP-177 (Ti/Zr ^{IV})	MIP-177(Ti/Ru ^{IV})	MIP-177(Ti/Ru ^{III})	MIP-177 (Ti/Fe ^{III})
PBE	2.80	2.72	1.13	1.45	2.18
HSE06	3.92	3.81	3.18	3.24	3.82

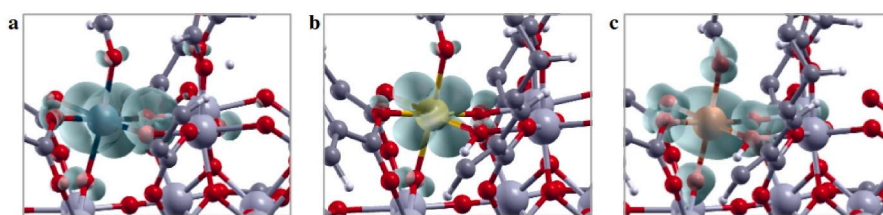


Fig. 5. Plot of the spin polarization density ($n_{up} - n_{down}$) of (a) Ru^{IV}-doped, (b) Ru^{III}-doped and (c) Fe^{III}-doped MIP-177. An isovalue of 0.003 Bohr³⁻ was used for the generation of the plots. The isosurface (green lobes) corresponds to the points in which the spin up density exceeds the spin down density by 0.003 Bohr³⁻.

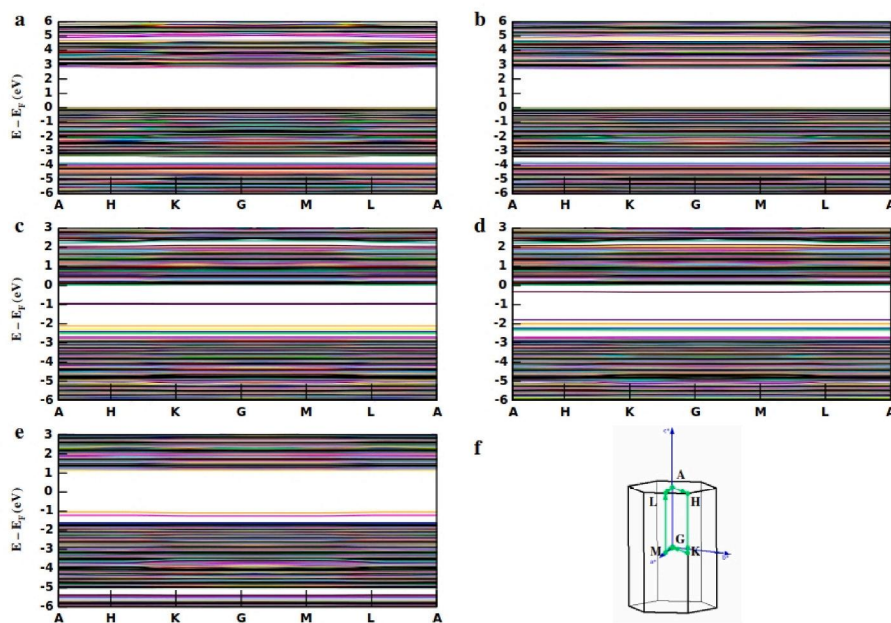


Fig. 6. Band structures of (a) MIP-177(Ti), (b) MIP-177(Ti/Zr^{IV}), (c) MIP-177(Ti/Ru^{IV}), (d) MIP-177(Ti/Ru^{III}), and (e) MIP-177(Ti/Fe^{III}) and (f) representation of the k-path in the first Brillouin zone of hexagonal lattice. The Fermi energy level was set at zero.

with the reduction of the band gap value. It is noteworthy that the energy of the Ti projected density is lower than that corresponding to the pristine compound.

For the Ru- and Fe-doped MIP-177 systems, the emergence of intermediate states is attributed mainly to the number of valence electrons of the doping metal being larger than that of Ti. In these cases, the intrinsic band gap is divided into two or many sub-gaps by the presence of such intermediate bands (IBs) [65], meaning that different electronic transitions may occur in the doped structures. The presence of the IBs can contribute to the decrease of the energy required for each transition from the VBM to the CBM, which will promote the optical absorption efficiency of low-energy photons [66]. On the other hand, the IBs would also act as recombination centers, which facilitate the electron-hole pair recombination. The difference between the energy values of VBM/IBs or CBM/IBs is related to the recombination probability. Commonly, these states are mainly composed of d orbital states of the metal dopants, and, for instance, the visible-light photocatalytic activity of doped TiO₂ results from the partially occupied IBs [67]. The IBs in MOFs are responsible for the high conductivity and low energy of the optical absorption of the Fe₂(BDT)₃ MOF, where Fe³⁺ unoccupied orbitals appear as midgap states [68].

For both Ru^{III} and Ru^{IV}-doped MIP-177 systems, the PDOS from Fig. 7c and d shows that all the intermediate states are located near to the CBM, which can reduce the transition energy. For MIP-177(Ti/Fe), the IBs are located near the VBM and thus reduce the transition energy. The energy difference between VBM and IB is about -1.0 eV, while the energy difference between CBM and IB is close to 2 eV. This fact suggests that the probability for a hole in the VBM to jump up into the IB will be larger than that of an electron in the CBM to combine with a hole in the IB. PDOS analysis showed that newly created energy states are mainly composed of Ru 4d or Fe 3d and O 2p orbitals. The doping into the oxo-cluster of MIP-177 reveals an important rule for band gap tuning due to the introduction of more valence electrons, because the doping levels are mainly determined by the d-orbitals of the doping metals. As expected, the isomorphous substitutions by cations with localized d electrons tend to introduce new electronic states in the energy-gap [26–29] of the structure of MIP-177. This effect did not occur with Zr^{IV} because cation has its valence isoelectronic of Ti^{IV} valence. Fe^{III}, Ru^{III} and Ru^{IV} have unpaired electrons that generate these

states and, consequently, produce new energy-gaps.

4. Conclusions

In this work, DFT calculations thoroughly examined the structural and electronic properties of a series of mixed metal MIP-177(Ti/M) series (M = Zr^{IV}, Ru^{IV}, Ru^{III} or Fe^{III}). We first revealed that all doping metals preferentially replace the corner-sharing trimers of Ti octahedra. We further discovered that the band gap decreases upon metal doping. Typically, for the MIP-177(Ti/Ru) material, the band gap is drastically lowered owing to a hybridization of the 4d states of the metal nodes. These calculations demonstrated that a metal doping even at low concentration can tune the band gap of MIP-177 in the range of 3.18–3.82 vs 3.92 for the pristine MIP-177(Ti). Interestingly, we showed that the concomitant presence of Ru^{III} or Fe^{III}-OH Brønsted base sites and Ti^{IV} Lewis acid sites in MIP-177 might offer promising avenues for the adsorption and further catalytic abatement of small molecules. This computational work is expected to guide the experimental effort towards the development of a platform of mixed metal MIP-177(Ti/M) with electronic properties “a la carte” to ultimately address challenging applications, including photocatalysis among others.

CRediT authorship contribution statement

Larissa L. Lima: Writing – original draft, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Sergio R. Tavares:** Writing – review & editing. **Carla V. Soares:** Validation. **Guillaume Maurin:** Conceptualization. **Alexandre A. Leitão:** Supervision, Methodology, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Alexandre A. Leitao reports financial support was provided by National Council for Scientific and Technological Development. Alexandre A. Leitao reports financial support was provided by Minas Gerais State Foundation of Support to the Research. Larissa L. Lima reports financial support was provided by Coordination of Higher Education Personnel Improvement. Alexandre A. Leitao reports financial support was

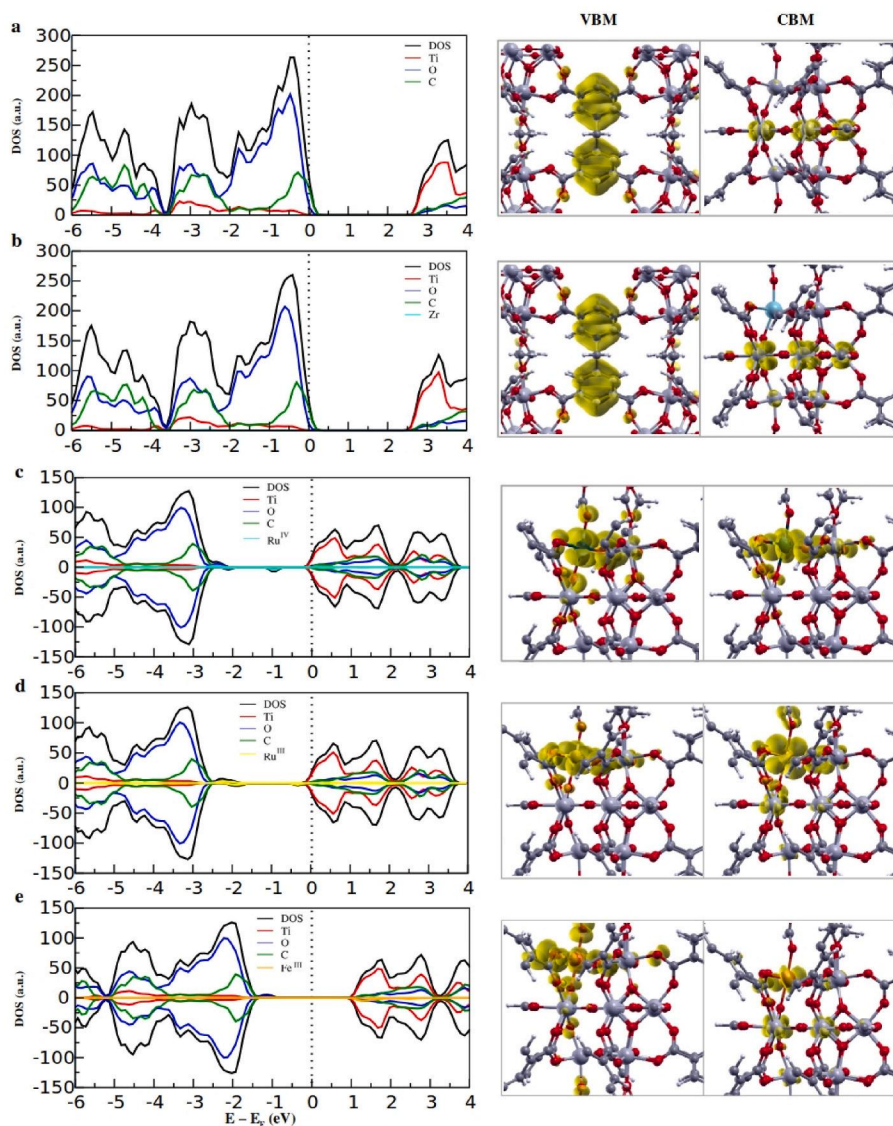


Fig. 7. Density of states (DOS) and projected density of states (PDOS) of (a) MIP-177, (b) MIP-177(Ti/Zr^{IV}), (c) MIP-177(Ti/Ru^{IV}), (d) MIP-177(Ti/Ru^{III}), and (e) MIP-177(Ti/Fe^{III}). The Fermi energy level was set at zero. Squared Kohn-Sham orbitals in the VB (left) and CB (right) of MIP-177(Ti/M) systems are shown on the side. An isovalue of 0.003 Bohr³ was used for the generation of these plots.

provided by Petrobras.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES), Finance Code 001, CNPq (research grant for A.A.L. and process 309729/2017-3), FAPEMIG (CEX APQ 02191/2017), and Brazilian Agencies and the Enterprise PETROBRAS S/A-CENPES (A.A.L.). We also acknowledged the CENAPAD-SP Computational Center for the use of its computational facilities.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112607>.

References

- [1] O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature* 378 (1995) 703–706, <https://doi.org/10.1038/378703a0>.
- [2] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, Three-Dimensional framework with channeling cavities for small molecules: {[M₂(4, 4'-bpy)₃(NO₃)₄·xH₂O]_n (M = Co, Ni, Zn)}, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1725–1727, <https://doi.org/10.1002/anie.199717251>.
- [3] D. Riou, O. Roubeau, G. Férey, Composite microporous compounds. Part I: synthesis and structure determination of two new vanadium alkylidiphosphonates (MIL-2 and MIL-3) with three-dimensional open frameworks, *Microporous Mesoporous Mater.* 23 (1–2) (1998) 23–31, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00042-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00042-0).
- [4] T. Jia, Y. Gu, F. Li, Progress and potential of metal-organic frameworks (MOFs) for gas storage and separation: a review, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108300>, 108300 1–3.
- [5] C. Jiang, X. Wang, Y. Ouyang, K. Lu, W. Jiang, H. Xu, X. Wei, Z. Wang, F. Dai, D. Sun, Recent advances in metal-organic frameworks for gas adsorption/separation, *Nanoscale Adv.* 4 (2022) 2077–2089, <https://doi.org/10.1039/d2na00061j>.
- [6] Y. Hu, Z. Ye, X. Peng, Metal-organic frameworks for solar-driven atmosphere water harvesting, *Chem. Eng. J.* 452 (2023) 139656 1–13965617, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139656>.

- [7] F. Gao, R. Yan, Y. Shu, Q. Cao, L. Zhang, Strategies for the application of metal-organic frameworks in catalytic reactions, *RSC Adv.* 12 (2022) 10114–10125, <https://doi.org/10.1039/d2ra01175a>.
- [8] H. Lv, H. Chen, T. Hu, X. Zhang, Nanocage-based {In₂Tm₂}-organic framework for efficiently catalyzing the cycloaddition reaction of CO₂ with epoxides and Knoevenagel condensation, *Inorg. Chem. Front.* 9 (2022) 5788–5798, <https://doi.org/10.1039/D2QJ01271E>.
- [9] H.D. Lawson, S.P. Walton, C. Chan, Metal-Organic frameworks for drug delivery: a design perspective, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 7004–7020, <https://doi.org/10.1021/acsami.1c01089>.
- [10] J.G. Park, M.L. Aubrey, J. Oktawiec, K. Chakarawet, L.E. Darago, F. Grandjean, G. J. Long, J.R. Lon, Charge delocalization and bulk electronic conductivity in the mixed-valence metal-organic framework Fe(1,2,3-triazolate)₂(BF₄)_x, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 8526–8534, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03696>.
- [11] B. Zhu, S. Dong, Z. Liu, Y. Gao, X. Zhu, M. Xie, Q. Liu, Enhanced peroxidase-like activity of bimetal (Fe/Co) MIL-101 for determination of tetracycline and hydrogen peroxide, *New J. Chem.* 46 (2022) 21834–21844, <https://doi.org/10.1039/D2NJ04403J>.
- [12] A.Y. Jabari, A. Mohajer, Photo-induced reversible nitric oxide capture by Fe-M (CO₂H)₂ (M = Co, Ni, Cu) as a building block of mixed-metal BTC-based MOFs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 22859–22870, <https://doi.org/10.1039/D2CP02337G>.
- [13] S. Sanati, A. Morsali, H. Garcia, First-row transition metal-based materials derived from bimetallic metal-organic frameworks as highly efficient electrocatalysts for electrochemical water splitting, *Energy Environ. Sci.* 15 (2022) 3119–3151, <https://doi.org/10.1039/D1EE03614A>.
- [14] L. Gu, G. Deng, R. Huang, X. Shi, Optimization of Fe/Ni organic frameworks with core-shell structures for efficient visible-light-driven reduction of carbon dioxide to carbon monoxide, *Nanoscale* 14 (2022) 15821–15831, <https://doi.org/10.1039/D2NR04377G>.
- [15] Z. Ji, T. Li, O.M. Yaghi, Sequencing of metals in multivariate metal-organic frameworks, *Science* 369 (2020) 674–680, <https://doi.org/10.1126/science.aaz4304>.
- [16] Y. Xiao, M. Li, J.-R. Chen, X. Lian, Y.-L. Huang, X.-C. Huang, The missing MIL-101 (Mn): geometrically guided synthesis and topologically correlated valence states, *Inorg. Chem. Front.* 9 (2022) 6124–6132, <https://doi.org/10.1039/D2QJ01894B>.
- [17] C.L. García, S. Canossa, J. Hadermann, G. Gorni, F.E. Oropeza, V.A.P. O'Shea, M. Iglesias, M.A. Monge, E.G. Puebla, F. Gándara, Heterometallic molecular complexes act as messenger building units to encode desired metal-atom combinations to multivariate metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 144 (2022) 16262–16266, <https://doi.org/10.1021/jacs.2c06142>.
- [18] B. Lu, S. Wang, L. Zhao, D. Zhou, S. Dong, G. Wang, Selective and superior capture of phosphate by using bimetallic bismuth-based metal-organic frameworks, *Chem. Eng. J.* 425 (2021) 1–10, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131514>.
- [19] X. Chen, B. Shao, M.-J. Tang, X.-L. He, F.-J. Yang, Z.-P. Guo, Z. Zhang, C.-T. He, F.-P. Huang, J. Huang, Stabilized open metal sites in bimetallic metal-organic framework catalysts for hydrogen production from alcohols, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 10869–10881, <https://doi.org/10.1039/D1TA01224J>.
- [20] Y. Chen, Y. Gao, L. Wang, H. Gong, The mechanism of MOF as a heterogeneous catalyst for propene hydroformylation: a DFT study, *React. Chem. Eng.* 7 (2022) 1156–1167, <https://doi.org/10.1039/D1RE00527H>.
- [21] J. Sirijaraensre, Structures and mechanisms of CO₂ cycloaddition with styrene oxide on bimetallic M-Cu-BTC MOFs (M = Mg, Ca, Al, and Ga): a DFT study, *New J. Chem.* 45 (2021) 4729–4737, <https://doi.org/10.1039/D0NJ05343K>.
- [22] R. Iqbal, M.B. Akbar, A. Ahmad, A. Hussain, N. Altaf, S. Ibraheem, G. Yasin, M. A. Khan, M. Tabish, A. Kumar, M.K. Majeed, A. Saleem, S. Ali, Exploring the synergistic effect of novel Ni-Fe in 2D bimetallic metal-organic frameworks for enhanced electrochemical reduction of CO₂, *Adv. Mater. Interfac.* 9 (2022) 1–11, <https://doi.org/10.1002/admi.202101505>.
- [23] P. Geng, M. Du, X. Guo, H. Pang, Z. Tian, P. Braunstein, Q. Xu, Bimetallic metal-organic framework with high-adsorption capacity toward lithium polysulfides for lithium-sulfur batteries, *Energy Environ. Mater.* 5 (2022) 599–607, <https://doi.org/10.1002/eem2.12196>.
- [24] S. Wang, Y. Wang, J.M. Huo, W.-Y. Yuan, P. Zhang, S.-N. Li, Q.-G. Zhai, Multivariate indium-organic frameworks for highly efficient carbon dioxide capture and electrocatalytic conversion, *Inorg. Chem. Front.* 10 (2023) 158–167, <https://doi.org/10.1039/D2QJ02020C>.
- [25] Y. Tang, Z. Zhang, Y. Jin, S. Gao, D. Huang, S. Xu, R. Zou, Kinetic and thermodynamic insights into advanced energy storage mechanisms of battery-type bimetallic metal-organic frameworks, *Chem. Mater.* 34 (2022) 10338–10346, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01798>.
- [26] S. Muthukrishnan, R. Vidya, A.O. Sjöstad, Band gap engineering of anatase TiO₂ by ambipolar doping: a first principles study, *Mater. Chem. Phys.* 299 (2023), 127467-1-8, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127467>.
- [27] S.M. Rasul, D.R. Saber, S.B. Aziz, Role of Titanium replacement with Pd atom on band gap reduction in the anatase Titanium Dioxide: first-Principles calculation approach, *Results Phys.* 38 (2022), 105688, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105688>.
- [28] H.H. Ibrahim, A.A. Mohamed, I.A.M. Ibrahim, Electronic and optical properties of mono and co-doped anatase TiO₂: first principles calculations, *Mater. Chem. Phys.* 252 (2020), 123285-1-9, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123285>.
- [29] M. Méndez-Galván, C.A. Celaya, O.A. Jaramillo-Quintero, J. Muñoz, G. Díaz, H. A. Lara-García, Tuning the band gap of M-doped titanate nanotubes (M = Fe, Co, Ni, and Cu): an experimental and theoretical study, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 1382–1391, <https://doi.org/10.1039/d0na00932f>.
- [30] S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, L. Bahmad, Sulfur doping effect on the electronic properties of zirconium dioxide ZrO₂, *J. Mater. Sci. Eng. B* 270 (2021) 115200–115201-9, <https://doi.org/10.1016/j.jmseb.2021.115200>.
- [31] J.D. Howe, C.R. Morelock, Y. Jiao, K.W. Chapman, K.S. Walton, D.S. Sholl, Understanding structure, metal distribution, and water adsorption in mixed-metal MOF-74, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 627–635, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11719>.
- [32] M.A. Syzgantseva, C.P. Ireland, F.M. Ebrahim, B. Smit, O.A. Syzgantseva, Metal substitution as the method of modifying electronic structure of metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 6271–6278, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13667>.
- [33] X.-P. Wu, L. Gagliardi, D.G. Truhlar, Cerium metal-organic framework for photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 7904–7912, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03613>.
- [34] X.-P. Wu, L. Gagliardi, D.G. Truhlar, Metal doping in cerium metal-organic frameworks for visible-response water splitting photocatalyst, *J. Chem. Phys.* 150 (2019), 041701-1-9, <https://doi.org/10.1063/1.5043538>.
- [35] S.M.J. Rogge, P.G. Yot, J. Jacobsen, F. Muniz-Miranda, S. Vandenbrande, J. Gosch, V. Ortiz, I.E. Collings, S. Devautour-Vinot, G. Maurin, N. Stock, V. Van Speybroeck, Charting the metal-dependent high-pressure stability of bimetallic UiO-66 materials, *ACS Mater. Lett.* 2 (2020) 438–445, <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00042>.
- [36] C.V. Soares, G. Maurin, A.A. Leitão, Computational exploration of the catalytic degradation of Sarin and its simulants by a titanium metal-organic framework, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 19077–19086, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05838>.
- [37] R.V. Pinto, S. Wang, S.R. Tavares, J. Pires, F. Antunes, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, G. Maurin, C. Serre, M.L. Pinto, Tuning cellular biological functions through the controlled release of NO from a porous Ti-MOF, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 5135–5143, <https://doi.org/10.1002/anie.201913135>.
- [38] S. Wang, T. Kitao, N. Guillou, M. Wahiduzzaman, C. Martineau-Corcoss, F. Nouar, A. Tissot, L. Binet, N. Ramsahye, S. Devautour-Vinot, S. Kitagawa, S. Seki, Y. Tsutsui, V. Briois, N. Steunou, G. Maurin, T. Uemura, C. Serre, A phase transformable ultrastable titanium-carboxylate framework for photoconduction, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1–9, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04034-w>.
- [39] B. Murillo, B. Zornoza, O. de la Iglesia, S. Wang, S. C. Serre, C. Téllez, J. Coronas, Tin-Carboxylate MOFs for sugar transformation into methyl lactate, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2019) 2624–2629, <https://doi.org/10.1002/ejic.201900310>.
- [40] P. Giannozzi, P.S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 395502–395520, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [41] P. Hohenberg, W.W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864B–871B, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [42] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133A–1138A, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [43] G. Markov, M.C. Payne, Periodic boundary conditions in ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 4014–4022, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4014>.
- [44] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [45] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Comment on "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.* 8 (1998) 891, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.891>.
- [46] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), 136406-1-4, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- [47] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799, <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- [48] L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework, *Phys. Rev. B* 73 (2006), 195107-1-6, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195107>.
- [49] V.V. Galonov, E.Z. Kurmaev, C.I. Sathish, S. Yun, J.-G. Park, S.V. Streltsov, Spectral and magnetic properties of Na₂RuO₃, *J. Phys. Condens. Matter* 29 (2017) 1–5, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa7fd6>.
- [50] M. Methfessel, A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3616–3621, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>.
- [51] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892–7895, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [52] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [53] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207–8215, <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.
- [54] J.G. Santaclara, A.I. Olivios-Suarez, A. Gonzalez-Nelson, D. Osadchii, M. A. Nasalevich, M.A. Van Der Veen, F. Kaptejin, A.M. Sheveleva, S.L. Veber, M. V. Fedin, A.T. Murray, C.H. Hendon, A. Walsh, J. Gascon, Revisiting the incorporation of Ti(IV) in UiO-type metal-organic frameworks: metal exchange versus grafting and their implications on photocatalysis, *Chem. Mater.* 29 (2017) 8963–8967, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03320>.

- [55] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr.* (1976) 751–767, <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [56] T. Steenhaut, S. Hermans, Y. Filinchuk, Green synthesis of a large series of bimetallic MIL-100(Fe,M) MOFs, *New J. Chem.* 44 (2020) 3847–3855, <https://doi.org/10.1039/d0nj00257g>.
- [57] P.M. Padiál, B. Lerma-Berlanga, N. Almora-Barrios, J. Castells-Gil, I. Da Silva, M. De La Mata, S.I. Molina, J. Hernández-Saz, A.E. Platero-Prats, S. Tatay, C. Martí-Gastaldo, Heterometallic titanium-organic frameworks by metal-induced dynamic topological transformations, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 6638–6648, <https://doi.org/10.1021/jacs.0c00117>.
- [58] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 1–7, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204>.
- [59] J. Castells-Gil, N.M. Padiál, N. Almora-Barrios, R. Gil-San-Millán, M. Romero-Ángel, V. Torres, I. da Silva, B.C.J. Vieira, J.C. Waerenborgh, J. Jagiello, J.A. R. Navarro, S. Tatay, C. Martí-Gastaldo, Heterometallic titanium-organic frameworks as dual-metal catalysts for synergistic non-buffered hydrolysis of nerve agent simulants, *Chem* 6 (2020) 1–14, <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.09.002>.
- [60] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S. M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Nat. Mater.* 12 (2013) 798–801, <https://doi.org/10.1038/nmat3697>.
- [61] X. Wang, Z. Li, J. Shi, Y. Yu, One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanowires, nanorods, and nanobelts, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9346–93844, <https://doi.org/10.1021/cr400633s>.
- [62] C.H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C. Sanchez, L. D'arras, C. Sassoie, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks, A. Walsh, Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10942–10945, <https://doi.org/10.1021/ja405350u>.
- [63] B. Bueken, F. Vermoortele, D.E.P. Vanpoucke, H. Reinsch, C.-C. Tsou, P. Valvekens, T. De Baerdemaeker, R. Ameloot, C.E.A. Kirschhock, V. Van Speybroeck, J. M. Mayer, D. De Vos, A flexible photoactive titanium metal-organic framework based on a [Ti(IV)3(mu3-O)(O)2(COO)6] cluster, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 13912–13917, <https://doi.org/10.1002/anie.201505512>.
- [64] K. Fabrizio, K.N. Le, A.B. Andreeva, C.H. Hendon, C.K. Brozek, Determining optical band gaps of MOFs, *ACS Mater. Lett.* 4 (2022) 457–463, [https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00836\(209\)](https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00836(209)).
- [65] J. Liu, M. Weng, S. Li, X. Chen, J. Cen, J. Jie, W. Xiao, Weiji, J. Zheng, P. Feng, High-throughput HSE study on the doping effect in anatase TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2019) 39–53, <https://doi.org/10.1039/c9cp04591k>.
- [66] O. Meng, T. Wang, E. Liu, X. Ma, O. Ge, J. Gong, Understanding electronic and optical properties of anatase TiO₂ photocatalysts co-doped with nitrogen and transition metals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 9549–9561, <https://doi.org/10.1039/c3cp51476e>.
- [67] S. Abednatanzi, P.G. Derakhshandeh, H. Depauw, F.X. Coudert, H. Vrielinck, P. Van Der Voort, K. Leus, Mixed-metal metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2535–2565, <https://doi.org/10.1039/c8cs00337h>.
- [68] P. Liao, E.A. Carter, New concepts and modeling strategies to design and evaluate photo-electro-catalysts based on transition metal oxides, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2401–2422, <https://doi.org/10.1039/c2cs35267b>.