



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO - UEMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL - PPGEA

JOSÉ DE BRITO MONTEIRO NETO

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, TERMODINÂMICAS E
ÓPTICAS NA ESTRUTURA DE ZEÓLITA (RUB-11) COM AS DOPAGENS DE
METAIS DE TRANSIÇÃO**

São Luís
2026

JOSÉ DE BRITO MONTEIRO NETO

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, TERMODINÂMICAS E
ÓPTICAS NA ESTRUTURA DE ZEÓLITA (RUB-11) COM AS DOPAGENS DE
METAIS DE TRANSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Estadual do Maranhão (PPGEA/UEMA), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Aeroespacial.

Orientador(a): Prof. Dr. Alamgir Khan

São Luís
2026

Monteiro Neto, José de Brito

Estudo teórico das propriedades eletrônicas, termodinâmicas e ópticas na estrutura de zeólita (rub-11) com as dopagens de metais de transição / José de Brito Monteiro Neto. – São Luis, MA, 2026.

99 f

Dissertação (Mestrado Em Engenharia Aeroespacial) - Universidade Estadual do Maranhão, 2026.

Orientador: Prof. Dr. Alamgir Khan.

1.DFT. 2.Zeólita. 3.Termodinâmica. I.Título.

CDU: 549.67


JOSÉ DE BRITO MONTEIRO NETO

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, TERMODINÂMICAS E ÓPTICAS NA ESTRUTURA DE ZEÓLITA (RUB-11) COM AS DOPAGENS DE METAIS DE TRANSIÇÃO


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Estadual do Maranhão (PPGEA/UEMA), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Aeroespacial.

Aprovada em: 13 de março de 2026.


BANCA EXAMINADORA

 Documento assinado digitalmente
ALAMGIR KHAN
Data: 30/03/2026 15:18:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alamgir Khan – Orientador
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA

 Documento assinado digitalmente
LEONARDO DE SOUZA BARBOSA
Data: 30/03/2026 20:24:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leonardo de Souza Barbosa
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA

 Documento assinado digitalmente
RAQUEL MARIA TRINDADE FERNANDES
Data: 30/03/2026 19:19:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Raquel Maria Trindade Fernandes
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA

São Luís
2026

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me proporcionar sabedoria, força e determinação em todos os momentos desta trajetória acadêmica. Também sou imensamente grato ao meu orientador, Prof. Dr. Alamgir Khan e minha coorientadora, Prof.^a Dra. Raquel Maria Trindade Fernandes, agradeço pela orientação, paciência, incentivo e pela generosidade em compartilhar seus conhecimentos, que foram fundamentais para a realização deste trabalho. Também sou grato ao Laboratório Plank Boltzmann da Universidade Estadual do Maranhão (UEMA) pelo apoio técnico e científico durante a pesquisa.

Agradeço ao Dr. David Lima Azevedo, da Universidade de Brasília (UnB), pela parceria, disponibilidade e pelo acesso ao software que possibilitou a realização das simulações computacionais. Meu agradecimento se estende ao pós-doutor Leonardo de Souza Barbosa e aos colegas que conheci durante o mestrado, que contribuíram com discussões enriquecedoras e me apoiaram.

Finalmente, agradeço à minha família, que me ofereceu amor, compreensão e apoio incondicional em todos os momentos, e à minha namorada, Gabriela Alves da Silva, cuja presença, incentivo e companheirismo foram fundamentais para que eu me mantivesse motivado durante esta jornada. Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA), que financiou este trabalho.

“A verdadeira sorte nasce da preparação”

José de Brito Monteiro Neto

RESUMO

A seletividade molecular das zeólitas confere a esses materiais a função de peneiras moleculares, uma propriedade central nas pesquisas voltadas ao setor espacial. A capacidade de filtrar moléculas com base em dimensões nanométricas é o que impulsiona o desenvolvimento de novas aplicações estruturais e químicas nesse campo. Além disso, o material zeolítico possui os requisitos específicos para ambientes desse segmento, uma vez que o material possui uma certa resistência a ambientes extremos, estabilidade térmica e eficiência em processos de adsorção e purificação de ar em ambiente fechado, como cabines em aeronaves ou na estação espacial, servindo para controle de contaminantes como NH_3 , H_2O e CH_4 , uma vez que, o uso já possui histórico consolidado. Diante disso, este trabalho tem o objetivo de investigar possíveis potencializações das propriedades da zeólita RUB-11, com a dopagem metálica por substituição do átomo de silício e por ramificação em pontos previamente calculados pela análise populacional, por meio do método computacional DFT com funcional PBE-GGA. Inicialmente, a estrutura da zeólita RUB-11 apresentou característica de material isolante, no entanto, os resultados da dopagem com metais de transição apresentam consideráveis alterações nas características da estrutura de origem, fazendo com que o material zeolítico se torne mais reativo. Além disso, confirma-se a viabilidade com as propriedades termodinâmicas (Entalpia, Capacidade térmica a pressão constante, Entropia e Energia livre de Gibbs) e a reatividade através da energia de gap com a concordância dos resultados de óptica, tendo somente uma variação esperada, em razão aos métodos utilizados. Os estudos com adsorção tiveram como resultado a adsorção para todos os gases propostos nesta pesquisa, entretanto, a amônia e o dióxido de enxofre obtiveram melhores resultados. Enfim, a análise da estabilidade dos materiais demonstrou que a natureza dos elementos de transição com os átomos de oxigênio são fatores determinantes para a estabilidade das variações do processo de dopagem.

ABSTRACT

The molecular selectivity of zeolites gives these materials the function of molecular sieves, a central property in research focused on the space sector. The ability to filter molecules based on nanometric dimensions is what drives the development of new structural and chemical applications in this field. Furthermore, zeolitic material possesses specific requirements for environments in this segment, since the material has a certain resistance to extreme environments, thermal stability, and efficiency in adsorption and air purification processes in enclosed environments, such as aircraft cabins or space stations, serving to control contaminants such as NH_3 , H_2O , and CH_4 , given its already consolidated use. Therefore, this work aims to investigate possible enhancements of the properties of RUB-11 zeolite through metallic doping by silicon atom substitution and branching at points previously calculated by population analysis, using the DFT computational method with PBE-GGA functional. Initially, the structure of RUB-11 zeolite exhibited characteristics of an insulating material; however, the results of doping with transition metals show considerable alterations in the characteristics of the original structure, making the zeolitic material more reactive. Furthermore, the viability is confirmed by the thermodynamic properties (Enthalpy, Heat Capacity at Constant Pressure, Entropy, and Gibbs Free Energy) and the reactivity through the band gap energy, agreeing with the optical results, with only an expected variation due to the methods used. Adsorption studies resulted in adsorption for all gases proposed in this research; however, ammonia and sulfur dioxide obtained the best results. Finally, the stability analysis of the materials demonstrated that the nature of the transition elements with oxygen atoms are determining factors for the stability of the variations in the doping process.

Lista de Figuras

1	Sistema de teste para curvas de ruptura com monitoramento por FTIR, aplicado à detecção de contaminantes gasosos em configuração de circuito aberto	5
2	Fluxograma da rotina autoconsistente para a solução das equações de Kohn-Sham.	15
3	Fluxograma da metodologia desenvolvida para o estudo computacional.	25
4	Imagem da captura de tela do programa <i>Materials Studio</i> da estrutura da Zeólita RUB-11, neste contexto, os átomos de silício estão representados pela cor amarela, os átomos de oxigênio em questão estão em vermelho e hidrogênio na cor branca.	26
5	Imagem exibe alguns ângulos e ligações da estrutura computacional RUB-11.	27
6	Imagem do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) da RUB-11.	28
7	Imagem do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) da RUB-11.	29
8	Representação dos sítios tetraédricos (T) originalmente ocupados por silício nas posições T-18 e T-25, com destaque para a ramificação (R) ligada ao sítio R-27, locais onde ocorrem substituições por metais de transição.	30
9	Estruturas obtidas após o cálculo de frequência vibracional para a zeólita RUB-11 modificada: (a) estrutura zeolítica pura; (b) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por escândio em sítio tetraédrico na posição 25; (c) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cobre na posição 27; (d) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por zinco em sítio tetraédrico na posição 18; (e) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo escândio na posição 27; (f) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por cobre em sítio tetraédrico na posição 25; (g) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo zinco na posição 27; (h) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por paládio em sítio tetraédrico na posição 18; (i) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo paládio na posição 27; (j) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por ítrio em sítio tetraédrico na posição 25; (k) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por cádmio em sítio tetraédrico na posição 25; (l) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cádmio na posição 27; (m) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por ouro em sítio tetraédrico na posição 25; (n) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por mercúrio em sítio tetraédrico na posição 25.	31

10	Representação dos orbitais de fronteira da zeólita RUB-11 modificada: (a) orbital molecular ocupado de maior energia da estrutura RUB-11-5A, com energia de $-7,524$ eV; (b) orbital molecular desocupado de menor energia da estrutura RUB-11-5A, com energia de $-0,540$ eV; (c) orbital molecular ocupado de maior energia da estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por cobre em sítio tetraédrico na posição 25, com energia de $-6,99$ eV; (d) orbital molecular desocupado de menor energia da estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por cobre em sítio tetraédrico na posição 25, com energia de $-6,474$ eV; (e) orbital molecular ocupado de maior energia da estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cobre na posição 27, com energia de $-4,786$ eV; (f) orbital molecular desocupado de menor energia da estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cobre na posição 27, com energia de $-3,809$ eV.	36
11	Varição de entalpia de formação da estrutura RUB-11 nas temperaturas 0 a 1000K. . .	37
12	Varição de entropia de formação da estrutura RUB-11 nas temperaturas 0 a 1000K. . .	38
13	Varição da capacidade térmica à pressão constante de formação da estrutura RUB-11 nas temperaturas 0 a 1000K.	39
14	Varição de energia livre de Gibbs da estrutura RUB-11 nas temperaturas de 0 a 1000K.	39
15	Varição da Entropia das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K.	40
16	Varição da Capacidade Térmica das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K.	41
17	Varição percentual da capacidade térmica (C_p) em relação a RUB-11-5A . . .	42
18	Varição da entalpia (ΔH) das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K	44
19	Varição percentual da entalpia em relação a RUB-11-5A	45
20	Varição da Energia Livre de Gibbs $-\Delta G$ das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K	46
21	Varição percentual da Energia Livre de Gibbs em relação a RUB-11-5A . . .	47

22	<p>Imagens dos picos de absorção de energia em eV, nas quais o nome da estrutura encontra-se no canto superior direito; o eixo y corresponde à intensidade (u.a.) e o eixo x à energia de absorção (eV). As subfiguras representam: (a) espectro de absorção óptica da estrutura RUB-11-5A; (b) espectro de absorção óptica da estrutura T-18-Pd; (c) espectro de absorção óptica da estrutura T-18-Zn; (d) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Au; (e) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Cd; (f) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Cu; (g) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Hg; (h) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Sc; (i) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Y; (j) espectro de absorção óptica da estrutura R-27-Cd; (k) espectro de absorção óptica da estrutura R-27-Cu; (l) espectro de absorção óptica da estrutura R-27-Pd; (m) espectro de absorção óptica da estrutura R-27-Sc; (n) espectro de absorção óptica da estrutura R-27-Zn.</p>	49
23	<p>Representação do espectro eletromagnético.</p>	51
24	<p>Orbitais moleculares de fronteira das estruturas da zeólita RUB-11 modificada apresentadas no Anexo A: (a,b) estrutura RUB-11-8A; (c,d) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por cobre na posição 25; (e,f) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por escândio na posição 25; (g,h) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por zinco na posição 18; (i,j) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo zinco na posição 27; (k,l) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo escândio na posição 27; (m,n) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por ítrio na posição 25; (o,p) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por paládio na posição 18; (q,r) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por cádmio na posição 25; (s,t) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por ouro na posição 25; (u,v) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por mercúrio na posição 25; (w,x) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo paládio na posição 27; (y,z) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cádmio na posição 27; (α,β) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cobre na posição 27; (ω,ζ) estrutura RUB-11-5A. Em cada par, o primeiro corresponde ao orbital molecular ocupado de maior energia e o segundo ao orbital molecular desocupado de menor energia.</p>	64

Lista de Tabelas

1	Comparação entre valores de referência e calculados, com erros, médias e RMSE.	27
2	Sítios reativos dos átomos de silício da estrutura RUB-11-5A, calculados pelos métodos de Mulliken e Hirshfeld.	30
3	Pontos de inserção dos metais na análise vibracional.	33
4	Valores dos orbitais moleculares de fronteira e parâmetros químicos.	35
5	Comparação dos raios atômicos (covalentes) entre Si e metais dopantes (em Å)	48
6	Energia de adsorção em <i>kcal/mol</i> da RUB-11-5A e suas derivadas, em posição tetraédrica (T).	53
7	Energia de adsorção da RUB-11-5A e suas derivadas, com metais ramificados (R) em <i>kcal/mol</i>	54
8	Propriedades de Fukui para o composto RUB-11 (cont.)	68

Lista de Siglas

CDRA Carbon Dioxide Removal Assembly. 5

DFT Density Functional Theory. 2

ECLSS Environmental Control and Life Support System. 5

FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 6

HUMO Highest Occupied Molecular Orbital. 20

IZA International Zeolite Association. 3

KSC *Kennedy Space Center*. 5

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital. 20

NASA National Aeronautics and Space Administration. 5

RUB Ruhr University Bochum. 1

SCF Self-Consistent Field. 14

TCCS Trace Contaminant Control System. 5

WPA Water Processor Assembly. 5

Lista de Símbolos

c	Velocidade da luz no vácuo
$f(\mathbf{r})$	Função de Fukui
$f^+(\mathbf{r})$	Função de Fukui associada a ataque nucleofílico
$f^-(\mathbf{r})$	Função de Fukui associada a ataque eletrofílico
$f^0(\mathbf{r})$	Função de Fukui associada a processos radicalares
h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck reduzida
I_A, I_B, I_C	Momentos principais de inércia da molécula em relação aos eixos cartesianos principais
k	Constante de Boltzmann
λ	Comprimento de onda
N	Número total de elétrons
N_0	Número de elétrons no estado fundamental
$n(\mathbf{r})$	Densidade eletrônica
$n_{N_0-1}(\mathbf{r})$	Densidade eletrônica do sistema após remoção de um elétron
$n_{N_0+1}(\mathbf{r})$	Densidade eletrônica do sistema após adição de um elétron
p	Pressão do sistema
R	Constante universal dos gases ideais
S_{rot}	Entropia rotacional
S_{tra}	Entropia translacional
S_{vib}	Entropia vibracional
T	Temperatura absoluta
$v(\mathbf{r})$	Potencial externo em função da posição
W	Função de partição translacional
ΔE	Diferença de energia entre os orbitais de fronteira
ΔS	Varição de entropia
δ	Derivada funcional
$\exp(x)$	Função exponencial
$\ln(x)$	Logaritmo natural
μ	Potencial químico eletrônico
ν_i	Frequência vibracional do modo normal i
π	Constante matemática pi
\mathbf{r}	Vetor posição no espaço cartesiano
σ	Número de simetria rotacional da molécula

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Categorização das zeólitas em relação a suas propriedades.	3
2.2	Aplicação das zeólitas no setor aeroespacial	4
3	OBJETIVOS	7
3.1	Objetivo Geral	7
3.2	Objetivos específicos	7
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
4.1	A Equação Fundamental da Mecânica Quântica	8
4.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	10
4.3	Teoria do Funcional da Densidade	11
4.3.1	Hohenberg-Kohn	12
4.3.2	Equações autoconsistentes de Kohn-Sham	13
4.4	Propriedades Termodinâmicas	16
4.5	Energia HOMO-LUMO	20
4.6	Função Fukui	21
4.7	Espectros UV-Vis	22
5	METODOLOGIA COMPUTACIONAL	24
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6.1	Parâmetros Estruturais	26
6.2	Análise da função de Fukui	29
6.3	Análise dos orbitais de fronteira e parâmetros da química quântica.	34
6.4	Propriedades termodinâmicas	37
6.5	Absorção Óptica	49
6.6	Adsorção	53
7	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a indústria aeroespacial é considerada um setor com a finalidade de promover o desenvolvimento, desde a capacitação de recursos humanos à criação de novos produtos tecnológicos, o que impacta a economia local. Conseqüentemente, é considerada uma área de atuação estratégica na economia do país de origem, por meio do avanço tecnológico, tendo em vista que todas as atividades socioeconômicas estão intrinsecamente interligadas pela tecnologia.

Contudo, além do avanço tecnológico, atualmente estão sendo investigados materiais com o objetivo de serem eficientes e eficazes na aplicação aeroespacial dentro de um contexto sustentável, pois a expansão industrial desse setor pode gerar impactos ambientais. Por esse motivo, vale a pena demandar pesquisa que propõe benfeitorias socioambientais.

De forma geral, as zeólitas são materiais com estruturas cristalinas porosas, que formam espécies de canais e cavidades, logo geram uma gama de propriedades que podem ser usadas sustentavelmente na indústria aeroespacial. Embora tenha uma variedade de zeólitas naturais e sintéticas, a demanda por novas formas de sintetizar novas estruturas é crescente. Isso se deve à necessidade de um controle preciso das dimensões e da geometria da rede cristalina, essencial para certas aplicações. Em virtude da sua capacidade de adsorção, têm uma eficiência na separação de moléculas pelo tamanho das cavidades, ou seja, as moléculas precisam ser menores do que os diâmetros das cavidades, nas quais a geometria das zeólitas vai determinar a sua aplicação, por esse motivo surge o termo “peneira molecular” (Silvestre; Vieira; Barreto, 2012).

Nos dias atuais, sabe-se que existem mais de 40 variedades de zeólitas naturais, como a chabazita, erionita e philipsita, com suas propriedades de adsorção iônica, além de mais de 130 sintéticas que, a cada ano, aumentam para satisfazer as necessidades específicas da indústria, surgindo assim o desenvolvimento de novas formas e estruturas (Guisnet; Gilson, 2002). Exemplos mais comuns são ZSM-5 (MFI), que são empregadas no refinamento de petróleo, e zeólita X (FAU-X) para separação de gases e adsorção. Na atualidade, têm-se pesquisado e estudado zeólitas criadas pela Universidade do Ruhr em Bochum (Ruhr University Bochum- RUB), tais como RUB-5 e RUB-6. Em janeiro de 2024, um grupo de cientistas conseguiu sintetizar uma nova estrutura RUB-11, com características semelhantes à RUB-5 (Grosskreuz *et al.*, 2024).

Em razão da combinação de suas propriedades físico-químicas, tais como alta estabilidade térmica, resistência à radiação e capacidade de adsorção seletiva, as zeólitas têm um

potencial significativo para serem aplicadas na indústria aeroespacial. Levando em consideração ambientes extremos, como os encontrados em missões espaciais, em que é necessário controlar gases e vapores, as zeólitas podem ser utilizadas na purificação do ar, controle de umidade e filtração de substâncias tóxicas (Yang *et al.*, 2024).

Portanto, os estudos em relação às zeólitas são extremamente significativos, pois ainda possibilitam investigar novas propriedades por meio da dopagem da sua estrutura. Consequentemente, a dopagem é o processo pelo qual são inseridas impurezas no material estipulado para pesquisa. No caso das zeólitas RUB-11, a estrutura é feita com átomos de silício e oxigênio, em uma estrutura geométrica, sendo que cada átomo de silício faz ligação com quatro átomos de oxigênio (Grosskreuz *et al.*, 2024), sendo considerado um material isolante inicialmente, pois, com a adição de metais em sua estrutura, pode ser alterada essa característica para semicondutor.

O objetivo deste trabalho é investigar propriedades de duas estruturas zeólitas baseadas na RUB-11, com ponto de partida a possíveis aplicações nas missões espaciais, sendo analisadas propriedades termodinâmicas e estruturais das zeólitas derivadas da RUB-11, com ênfase em aplicações do setor aeroespacial.

As análises serão conduzidas por métodos computacionais, sendo utilizados métodos teóricos como a *Density Functional Theory* -DFT, que vem sendo uma base dos cálculos de estruturas eletrônicas, popularizada na química em 1999, tendo em vista que demonstra funcionais aproximados que entregam um equilíbrio eficaz entre precisão e custo computacional (Kieron Burke, 2007).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Categorização das zeólitas em relação a suas propriedades.

Em 1756, o mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted descobriu a stilbita, atualmente um dos grupos de zeólita. O nome desses minerais foi dado devido à observação da substância em contato com uma chama, que confere uma aparência de fervura, que dá origem ao termo "zeólita", derivado do grego zéo e líthos, que significa "pedra que ferve"(Luz, 1994). Posteriormente, no ano de 1845, o químico agrícola britânico James Thomas Way, pioneiro nas interações químicas entre os solos e os nutrientes, contribuiu com a descoberta de que alguns solos tinham a habilidade de armazenar sais de amônio, um fenômeno chamado adsorção iônica (Way, 1850). Contudo, a primeira produção deste mineral ocorreu em 1862, com o relato do químico Henri Étienne Sainte-Claire Deville, que utilizou a zeólita levynita, obtida a partir do aquecimento de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio em um tubo de vidro a 170°C. (Deville, 2004)(Broach *et al.*, 2000).

De forma geral, as zeólitas são classificadas principalmente por sua topologia estrutural e pelas dimensões de seus poros. As classificações são de responsabilidade da IZA - *International Zeolite Association* (Associação Internacional da Zeólita), sendo uma entidade crucial para a padronização e catalogação das estruturas zeolíticas. A IZA padroniza as estruturas com base em sua formação cristalina, ou seja, pela topologia, o que resulta em uma nomenclatura composta por siglas de três letras, como BEA, CHA e MFI, conforme apresentado em seus atlas. Mais atualmente, na sexta edição de 2007, existem 176 tipos de classificação de zeólita pela sua topologia, pois conforme Baerlocher, McCusker e Olson (2007) os códigos: "eles apenas descrevem e definem a rede de átomos da estrutura tetraédrica coordenada que compartilha os cantos", tendo em vista a natureza da sua composição. No entanto, pelo banco de dados da IZA (2025), na atualidade existem 259 tipos de estruturas zeolíticas.

Portanto, pode-se concluir que o atlas está desatualizado em relação ao banco de dados do site da própria IZA. Além da classificação topológica, ainda existe a distinção por diâmetro dos poros, visto que essa característica está diretamente associada às propriedades físicas e químicas da zeólita. Suas propriedades são fascinantes, tendo em vista o processo de separação de moléculas, atividade catalítica e adsorção, além de servir de hospedeira para nanocompósitos (Xu *et al.*, 2009). As propriedades das zeólitas podem ser estudadas a partir de duas formas, por unidades finitas ou infinitas, tendo como base mínima de duas moléculas tetraédricas (Alencar, 2017). Sendo assim, a classificação principal está referente à composição

dos átomos em sua estrutura, além da geometria a partir da formação base SiO_4 , podendo conter naturalmente átomo de alumínio. Cada silício SiO_4 ou alumínio AlO_4^- é representado pela letra maiúscula T. Sendo dessa forma, para qualquer estudo, a análise deve ser feita em pelo menos dois sítios T, pois, conforme o atlas da IZA (Baerlocher; McCusker; Olson, 2007) a formação dos poros de até 8 T é considerada o diâmetro pequeno, e com 10 e 12 T sendo respectivamente médio e grandes poros.

Enfim, as propriedades são diversas, porém são divididas em físicas, tais como tamanho dos poros, estabilidade térmica, entre outras, e as químicas, como afinidade seletiva, capacidade de adsorção e processo catalítico. Visto isso, o objeto desse estudo, a zeólita RUB-11, da *Ruhr University Bochum*, de onde origina a sigla do nome, tem poros considerados pequenos, com o diâmetro dos poros variando entre 3,2 a 4,6 Å, mas como foi uma descoberta recente, espera-se que IZA-SC faça catalogação o mais breve possível no seu banco de dados.

2.2 Aplicação das zeólitas no setor aeroespacial

As pesquisas relacionadas a materiais zeolíticos estão em alta na engenharia aeroespacial, sendo um dos segmentos a indústria de lançamento de satélites, pois as zeólitas, com suas propriedades, têm uma vasta aplicação nessa área, uma vez que permitem o aumento da qualidade no processo de fabricação de satélites, de equipamentos para estação de rastreamento e controle, em aeronaves e naves espaciais (Miteva; Stoyanova, 2020). Entretanto, os estudos que mais se destacam são condizentes com a utilização das zeólitas direcionadas a combustíveis e purificação de ar, benefícios dos passageiros em aeronaves ou em estações espaciais.

O estudo desenvolvido no projeto Atlas, promovido por pesquisadores do Centro Aeroespacial Alemão (Berres; Niemeyer; Milow, 2020), comprovou um conceito inovador de aeronave de médio alcance, pelo qual comprovou maior eficiência e aproveitamento da zeólita 13X, tendo em vista a redução da massa e volume em comparação ao sistema de adsorção CO_2 do controle ambiental da aeronave, além de propor integração da zeólita 13X na separação do dióxido de carbono na recirculação de ar.

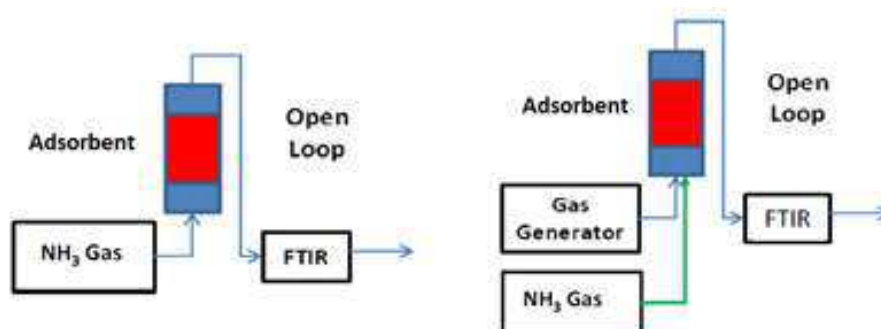
Entretanto, a pesquisa com zeólita no setor aeroespacial para adsorventes de dióxido de carbono surgiu por volta dos anos 2000, sendo um bom exemplo a pesquisa Yates *et al.* (2006) com modificações da zeólita X, por meio da troca dos íons de sódio presentes na sua molécula por cátions, para modificar os tamanhos dos poros e aumentar a capacidade de adsorção. Essa pesquisa foi voltada para a mesma tecnologia da *Skylab* (primeira estação espacial lançada pela

NASA), uma vez que tem sistema ISS CDRA (*International Space Station Carbon Dioxide Removal Assembly*) para remoção do dióxido de carbono (Sherif; Knox, 2005).

No entanto, há usos para o armazenamento de gases cruciais na exploração espacial, como o hidrogênio e o oxigênio. Considerando a sua utilização extensa na indústria e a sua necessidade no setor espacial, uma vez que existem pesquisas focadas no uso do hidrogênio no transporte de energia limpa, uma das formas de armazenamento do hidrogênio é por meio da superfície porosa da zeólita, de acordo com Taşğın *et al.* (2025).

No ano de 2021, a National Aeronautics and Space Administration (NASA), realizou estudo pelo Laboratório de Revitalização do Ar no Centro Espacial Kennedy (Kennedy Space Center- KSC) para o desenvolvimento de métodos analíticos com o objetivo de avaliar tecnologias do *Environmental Control and Life Support System - ECLSS* (na língua portuguesa Sistema de Controle Ambiental e Suporte à Vida), emergentes para futuramente serem usadas em estruturas de revitalização de ar. Uma vez que a ECLSS é utilizada simultaneamente com tecnologias do conjunto de Remoção de Dióxido de Carbono (Carbon Dioxide Removal Assembly - CDRA), Conjunto do Processador de Água (*Water Processor Assembly- WPA*) e o sistema de controle de contaminantes residuais (*Trace Contaminant Control System- TCCS*), sendo essenciais para ambiente a bordo. Por esse motivo, a pesquisa desafiou, por meio de teste, bancos de ensaio de carvão ativado, carvão ativado impregnado, catalisadores, zeólitas, aminas sólidas ou filtros plissados, com um fluxo com gases normalmente encontrados em espaçonaves tripuladas, em condições de temperatura e umidade relativa. Além disso, uma adição de contaminantes residuais de compostos orgânicos voláteis, amônia, CO , CO_2 ou siloxanos (Monje *et al.*, 2021). A esquematização pode ser visualizada a seguir na Figura 1

Figura 1: Sistema de teste para curvas de ruptura com monitoramento por FTIR, aplicado à detecção de contaminantes gasosos em configuração de circuito aberto



Fonte: Monje *et al.* (2021)

A primeira fase que KSC, foi exatamente com circuito aberto, de fato, o banco

de ensaio simulava um filtro com adsorvato, que, por sua vez, era testado de duas maneiras, primeiramente, com somente o fluxo de contaminante, e na segunda simulação do circuito aberto, com gás normalmente presente no espaço a bordo. Contudo, para obter dados quantitativos, foi necessário um mecanismo de identificação e caracterização de materiais, ou seja, espectrômetro FTIR- *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, tendo em vista que a detecção das propriedades é feita por meio de um feixe de luz infravermelha que atravessa a amostra que sai do filtro, com o objetivo de analisar os dados da absorção da energia, por meio da Transformada de Fourier, para criar um espectro de absorção.

Enfim, as aplicações da zeólita são extensas, pois possui aplicabilidade em diversas áreas, sendo que, no setor aeroespacial, uma das suas aplicações é nos sistemas ECLSS, CDRA, WPA e TCCS, tendo em vista que sempre vão existir substâncias contaminantes, já que uma das razões é a geração de CO_2 produzido diariamente, 1 kg por pessoa, além de 2 kg do vapor de água. (Monje *et al.*, 2021)

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Realizar estudos estruturais, termodinâmicos, ópticos e de adsorção de gases nas estruturas baseadas na RUB-11, com as dopagens de metais de transição, por meio de métodos computacionais da química quântica, visando compreender as características eletrônicas e populacionais, com o objetivo de possíveis aplicações na indústria aeroespacial.

3.2 Objetivos específicos

- Averiguar a influência das alterações estruturais provocadas pela dopagem molecular de metais de transição nas estruturas das zeólitas;
- Avaliar as propriedades termodinâmicas das diferentes estruturas formadas com metais de transição, tais como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs;
- Analisar as propriedades ópticas dos materiais de interesse, como absorção e transmissão de luz;
- Correlacionar distribuição de cargas e as reatividades das estruturas utilizando as diferenças de energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO - LUMO;
- Investigar a seletividade e a eficiência de adsorção dos diferentes gases nas estruturas de zeólitas.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 A Equação Fundamental da Mecânica Quântica

A química quântica está amplamente relacionada à equação de Schrödinger, pois essa equação descreve o comportamento de partículas em sistemas quânticos, pelo qual serve para compreender a distribuição eletrônica, logo também define as propriedades moleculares. Neste contexto, a equação de Schrödinger é uma equação diferencial parcial que denota a natureza do elétron como uma onda de matéria dentro de um átomo, tendo em vista que descreve a energia total do sistema e a probabilidade da posição da partícula, ou seja, a posição do elétron (Griffiths; Freitas, 2011). A equação de Schrödinger original, na sua configuração apropriada para sistemas dependentes da energia e do tempo, pode ser dada na equação 1, logo abaixo.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

Consequentemente, pode-se reescrever a Equação de Schrödinger, conforme o terceiro postulado da mecânica quântica, que relata a mediação dos observáveis, como energia cinética, momento angular, entre outros, associado a um operador, gera somente um resultado possível a ser alcançado, o qual é um dos autovalores do operador correspondente (Laitharth; Pérez; Giacomelli, 2023). Dito isso, ao reescrever a equação com o operador hamiltoniano, uma vez que toma a seguinte forma da equação 2:

$$\hat{H}\Psi(q, t) = E\Psi(q, t) \quad (2)$$

De qualquer forma, para estudarmos um átomo ou uma molécula no seu estado fundamental, torna-se preciso que o sistema esteja no estado estacionário, em outras palavras, é necessário isolar a variável espacial da variável temporal. Isso pode ser feito, com o método de separação de variáveis para Equações Diferenciais Ordinárias (EDO), resultando na função de onda da equação 3 a seguir.

$$\Psi(q, t) = \psi(x)\phi(t) \quad (3)$$

Conforme o segundo postulado da mecânica quântica, todos os observáveis podem ser representados por um operador. Então, ao substituir o valor $\psi(x)\phi(t)$ na equação 2, obtém-se a seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(q, t) + U\Psi(q, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x)\phi(t) + U\psi(x)\phi(t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x)\phi(t) \quad (4)$$

Agora, ao dividir a equação para isolar a variável temporal, obtém-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} \quad (5)$$

Contudo, para que a equação 5 seja verdadeira, é preciso que dois lados sejam constantes, como demonstrado nas 6 e 7 abaixo.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + U = E\psi(x) \quad (6)$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d\phi(t)}{dt} = E\phi(t) \quad (7)$$

A equação 7 é uma EDO de primeira ordem, a qual resulta na seguinte função $\phi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$, no entanto, somente a equação 6 será trabalhada, pois é independente do tempo, com adição do operador laplaciano, pois o sistema a ser considerado posteriormente nos cálculos possui três coordenadas cartesianas, então $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, sendo assim, a equação fica neste formato a seguir.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + U\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (8)$$

Uma vez que o sistema é independente do tempo, a equação Schrödinger é usada para um sistema de estado quântico que não varia com o tempo, isto significa que os átomos e moléculas em estado fundamental ou excitados estáveis não variam com o tempo. À vista disso, a distribuição de elétrons e núcleos pode ser explanada na equação 6 de acordo com o segundo postulado (Laitharth; Pérez; Giacomelli, 2023).

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (9)$$

Contudo, para um sistema multieletrônico composto por N_e elétrons e N_n núcleos, levamos em conta todas as interações do sistema. A representação geral do sistema é dada pelo operador hamiltoniano, como mostra a equação 10.

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \\
&= \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}
\end{aligned} \tag{10}$$

No operador Hamiltoniano molecular, os termos \hat{T}_n e \hat{T}_e denotam, respectivamente, as energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons. O termo subsequente, \hat{V}_{ne} , descreve a interação atrativa de natureza coulombiana entre elétrons e núcleos, em que $|r_\mu - R_A|$ define a distância entre o elétron μ e o núcleo A . Adicionalmente, \hat{V}_{ee} representa o potencial de repulsão eletrônica, sendo $|r_\mu - r_\nu|$ a distância intereletrônica entre as partículas μ e ν . Por fim, o termo \hat{V}_{nn} contabiliza a repulsão coulombiana entre os núcleos A e B , cuja separação espacial é dada por $|R_A - R_B|$ (Suárez, 2015).

4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Com toda certeza, é extremamente importante simplificar a resolução da equação de Schrödinger para sistema multieletrônico, em que se torna importante a aproximação de Born-Oppenheimer para modelagem e simulação de sistemas moleculares, tendo em vista a utilização na química computacional. Essa principal aproximação foi apresentada pela primeira vez no ano de 1927, por Max Born e Robert Oppenheimer, na qual notam a simplificação do sistema com a separação de movimentos nucleares e eletrônicos (Oppenheimer, 1927; Melo, 2022).

Uma vez resolvida a equação 10, obtêm-se as funções de onda associadas às coordenadas eletrônicas e nucleares, sendo simbolizadas por $\Psi(r, R)$. Entretanto, obter as funções de onda dependentes de r e R é extremamente difícil, pois os aumentos de partículas são proporcionais ao número de crescimento de variáveis relacionadas às posições de todos os elétrons e núcleos, o que criaria uma complexidade para química computacional, dificultando soluções para problemas de relevância química.

A aproximação de Born-Oppenheimer foi concebida para reduzir a complexidade do sistema multieletrônico, pois considera a fixação das posições nucleares R , pois é de conhecimento geral que os elétrons se movimentam mais rápido do que os núcleos, uma vez que a massa

dos núcleos é mais massiva do que os elétrons. Dessa forma, a equação 10 é reformulada, em que o termo V_{NN} correspondente à energia potencial de repulsão nuclear passa a ser considerado na primeira etapa dos cálculos, como uma constante, e o termo de energia cinética nuclear T_N sendo igual a zero. Portanto, a equação pode ser reescrita em unidade atômica da forma da equação 4.2 abaixo.

$$\hat{H}_{\text{elet}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|}$$

$$\hat{H}_{\text{elet}} |\Phi(\mathbf{r})\rangle_n = E_n |\Phi(\mathbf{r})\rangle_n \quad (11)$$

Ao obter a energia eletrônica total E_n , pode-se obter o movimento dos núcleos, sendo possível calcular a energia potencial de interação entre os núcleos.

Com parte eletrônica da equação de Schrödinger resolvida, ainda resta um problema da insolubilidade analítica da interação elétron-elétron, dado pela complexidade gerada pelo termo $\hat{V}_{ee} = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|}$, uma vez que cada movimento de um elétron está diretamente ligado aos movimentos dos demais elétrons, em outras palavras, um acoplamento em relação aos movimentos dos elétrons interagentes, no qual o método escolhido para esse problema foi a Teoria do Funcional da Densidade, sendo o assunto descrito na próxima subseção.

4.3 Teoria do Funcional da Densidade

A reformulação da mecânica quântica baseada na *Density Functional Theory* (DFT), também conhecida como Teoria do Funcional da Densidade, baseia-se no princípio de que todas as informações contidas na função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ do estado fundamental também estão presentes na densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental. Visto isso, a abordagem dessa teoria traz a troca da função de onda pela densidade eletrônica (Reina, 2023; Capelle, 2006), reformulando a equação 11 para a seguinte estruturação da equação 12 logo abaixo.

$$E[n(\mathbf{r})] = T_e[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] + V_{ne}[n(\mathbf{r})] \quad (12)$$

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, os termos da equação 12 são dependentes da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, sendo eles a energia total, $E[n(\mathbf{r})]$ a energia cinética $T_e[n(\mathbf{r})]$, a energia de repulsão coulombiana entre os elétrons $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ e a energia potencial resultante da atração entre elétrons e núcleos, provocada pela diferença de carga $V_{ne}[n(\mathbf{r})]$. Nas próximas

subseções, serão descritos os teoremas de Hohenberg-Kohn (Hohenberg; Kohn, 1964) e as equações de Kohn-Sham (Kohn; Sham, 1965), que são os trabalhos que fundamentam a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

4.3.1 Hohenberg-Kohn

No final de junho do ano de 1964, o trabalho de Hohenberg-Kohn idealizou dois teoremas fundamentais para a Teoria do Funcional da Densidade, tendo em vista que são considerados pilares da teoria. O primeiro teorema afirma que a densidade eletrônica do estado fundamental determina unicamente o potencial externo, que, por sua vez, é um funcional único da densidade eletrônica.

O potencial externo no contexto do DFT pode ser definido como a interação dos elétrons com o campo gerado pelas forças externas exercidas pelos núcleos. Conseqüentemente, o termo $V_{ne}[n(r)]$ da equação 12 pode ser expresso como:

$$V_{ne}[n(r)] = \int n(r)v(r) dr \quad (13)$$

Os termos de energia cinética dos elétrons $T_e[n(r)]$ e o termo de energia de interação dos elétrons com o potencial efetivo $V_e[n(r)]$ da equação 12 serão parte do funcional total de energia $F[n]$, o qual é aplicável a qualquer quantidade de partículas e a qualquer potencial externo. O funcional desempenha um papel central no DFT (Hohenberg; Kohn, 1964), sendo definido o funcional de energia total do sistema de acordo com o trabalho de Hohenberg-Kohn, no formato da equação abaixo:

$$E[n(r)] = \int v(r)n(r) dr + F[n(r)] \quad (14)$$

De modo geral, para que $E[n]$ assuma seu valor mínimo para a densidade correta $n(r)$, é necessário cumprir a condição $N[n] = \int n(r) dr = N$, onde $n(r) \geq 0$.

Como indicado por Reina (Reina, 2023), o segundo teorema de Hohenberg-Kohn leva à desigualdade $E_0 \leq E[n(r)]$, onde a energia $E[n(r)]$, obtida para qualquer densidade $n(r)$, será sempre maior ou igual à energia do estado fundamental exato E_0 . No entanto, para a minimização do funcional da energia $E[n(r)]$, ou seja, para obter a energia mínima do sistema, é necessário que $n(\mathbf{r}) = n_{\text{exata}}(\mathbf{r})$, pois essa densidade corresponde ao estado fundamental exato.

4.3.2 Equações autoconsistentes de Kohn-Sham

As ideias de Hohenberg-Kohn determinam que todas as características de um sistema podem ser expressas em termos de sua densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, que depende das três dimensões espaciais. Entretanto, ainda é inviável determinar a densidade eletrônica diretamente a partir da equação de Schrödinger, devido à complexidade envolvida no tratamento de sistemas de muitos corpos.

Neste contexto, Walter Kohn e Lu Jeu Sham, em 1965, propuseram uma nova perspectiva ao substituir o problema de muitos corpos por um problema eletrônico de elétrons independentes, o que resultou no desenvolvimento da aproximação de elétrons não interagentes em um potencial efetivo. (Shi; Wasserman, 2021).

A energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneos interagente, conforme estabelecido no trabalho de Hohenberg-Kohn, pode ser expressa da seguinte forma:

$$E = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n] \quad (15)$$

A equação 15 descreve a energia total do sistema em função da densidade eletrônica $n(r)$, considerando os seguintes aspectos: a interação com o potencial externo, a repulsão de Coulomb entre os elétrons e as contribuições adicionais de troca e correlação, que são englobadas no termo $G[n]$. Essa formulação captura de maneira abrangente os efeitos fundamentais que regem o comportamento do sistema eletrônico.

Na reformulação proposta dentro do formalismo de partícula independente proposto por Kohn-Sham(Kohn; Sham, 1965), o funcional $G[n]$ pode ser descrito como:

$$G[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (16)$$

A energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, cuja densidade é $n(\mathbf{r})$, é representada por $T_s[n]$ na equação 16. Essa energia é somada à energia de troca, determinada pelo princípio de exclusão de Pauli (Pauli, 1925) e pela simetria do estado eletrônico, bem como à energia de correlação de um sistema interagente, expressa pelo funcional $E_{xc}[n]$. A relação entre esses termos pode ser descrita pela seguinte equação:

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (17)$$

Onde:

- ϵ_{xc} é a energia de troca-correlação por partícula, que depende da densidade eletrônica local $n(\mathbf{r})$.

De forma complementar, a variação funcional da energia de troca e correlação em relação à densidade eletrônica é dada por:

$$\frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \equiv v_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (18)$$

Essa expressão indica o potencial de troca e correlação $v_{xc}[n(\mathbf{r})]$, que desempenha um papel fundamental na descrição da interação entre os elétrons no formalismo de Kohn-Sham. Assim, a minimização do funcional $E_{xc}[n]$ é essencial, pois permite a solução das equações de Kohn-Sham, proporcionando uma descrição precisa do comportamento eletrônico do sistema, sendo que a qualidade dos resultados depende fortemente desse funcional de troca-correlação (Jensen, 2017)(SILVA, 2023).

A equação de Kohn-Sham pode ser descrita dessa forma:

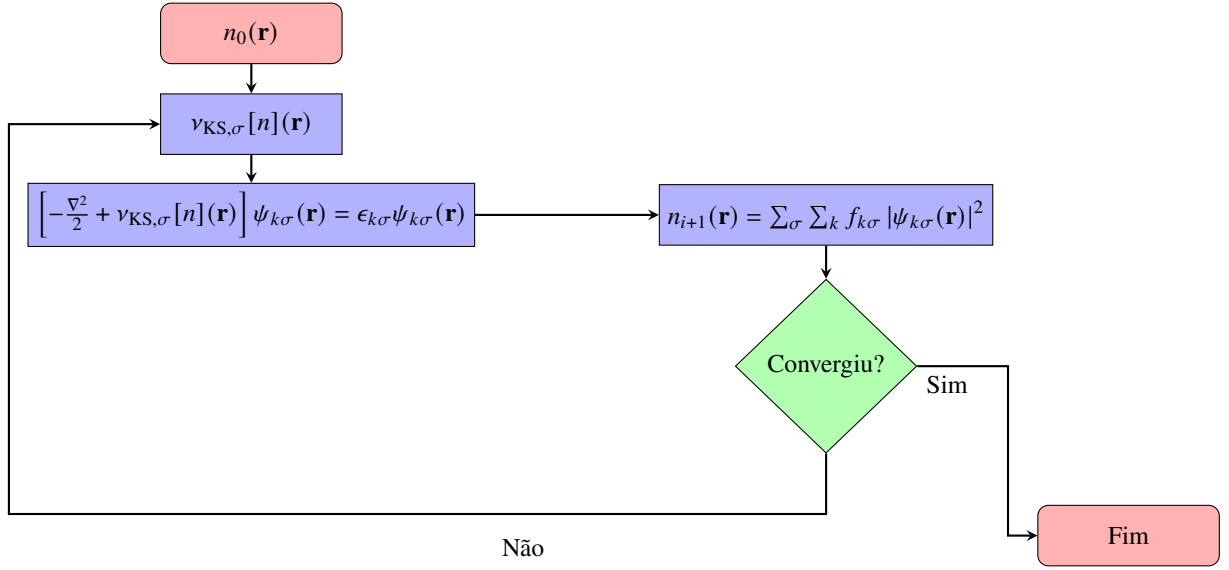
$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS,\sigma}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{k\sigma} \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \quad (19)$$

Onde o termo de v_{KS} representa o potencial efetivo Kohn-Sham que pode ser obtido por meio do potencial de troca e correlação do funcional 18, além da interação coulombiana entre os elétrons no sistema e o potencial externo, como pode ser visto na equação 20.

$$v_{KS,\sigma}[n](\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) \quad (20)$$

Por meio do método DFT, a equação Kohn-Sham 19 é sempre resolvida com Self-Consistent Field - SCF, campo autoconsistente na língua portuguesa, como indicado na figura 2.

Figura 2: Fluxograma da rotina autoconsistente para a solução das equações de Kohn-Sham.



Fonte: Aatoria, 2026.

Ao iniciar o método autoconsistente, é feita uma escolha da densidade eletrônica como tentativa, como mostra o fluxograma $n_0(\mathbf{r})$, sendo obtido o potencial efetivo Kohn-Sham $v_{\text{KS},\sigma}[n](\mathbf{r})$ através da equação 20. Posteriormente, através da equação 19 e da equação de atualização da densidade eletrônica, é possível determinar a nova densidade eletrônica $n_{i+1}(\mathbf{r})$ e os orbitais $\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})$.

Uma vez que a equação de atualização da densidade pode ser descrita dessa forma:

$$n_{i+1}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_k f_{k\sigma} |\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (21)$$

Onde:

- $n_{i+1}(\mathbf{r})$: A nova densidade eletrônica na posição \mathbf{r} na $(i + 1)$ ésima iteração do ciclo autoconsistente;
- \sum_{σ} : Soma sobre os possíveis estados de spin ($\sigma = \uparrow, \downarrow$);
- \sum_k : Soma todos os estados quânticos k , que simbolizam os orbitais de Kohn-Sham em uso.
- $f_{k\sigma}$: Fator de ocupação do orbital k com spin σ , para determinar a condição do preenchimento do estado eletrônico, está parcialmente ou totalmente ocupado.

- $|\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})|^2$: Densidade de probabilidade do elétron no estado k com spin σ na posição \mathbf{r} , demonstrando a contribuição deste estado na totalidade da densidade eletrônica.

Ao concluir a etapa da equação 21, usar o critério de convergência $n_0(\mathbf{r}) = n_{i+1}(\mathbf{r})$, com a tolerância pré-estabelecida. Contudo, se o critério não for cumprido dentro da margem de tolerância, o procedimento retornará ao início, repetindo o método SCF até a minimização da energia total por meio dessa convergência.

4.4 Propriedades Termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas podem ser calculadas a partir da análise das frequências vibracionais de uma molécula mediante obtenção da matriz Hessiana, na qual é segunda derivada da energia em relação às coordenadas atômicas.

Em transferência de calor em pressão constante, a função de estado que se obtém em relação à variação de energia é denominada entalpia (Peter; Jones, 2018). Na equação 22 descreve-se que a relação da entalpia (H) de um sistema é igual à soma da energia interna (U) e o produto da pressão constante (P) pelo volume (V) ocupado.

$$H = U + PV \quad (22)$$

Entretanto, ao se considerar a entalpia em função da temperatura, e assumindo que a energia interna (U) é composta pelas contribuições translacional, rotacional e vibracional, a Equação 22 pode ser reescrita. Para um sistema ideal considerado por mol, o termo PV pode ser expresso pela equação dos gases ideais, onde $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, conforme indicado na Equação 23.

$$PV = RT \quad (23)$$

Dito isso, podemos rescrever na forma da equação 24.

$$H(T) = E_{\text{vib}}(T) + E_{\text{rot}}(T) + E_{\text{trans}}(T) + RT \quad (24)$$

Partindo da superfície potencial 0K, e usando a aproximação do oscilador harmônico, pode-se calcular as frequências vibracionais V_i e assim chegar na energia vibracional E_{vib} .

Em primeiro lugar, é utilizada a função de partição, como ferramenta para calcular as propriedades termoquímicas. Com a função de partição vibracional, o primeiro termo da equação 24 de entalpia pode ser obtido como demonstrado nas equações 25 e 26.

$$Q_{\text{vib}} = \sum_i \left(\frac{1}{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right]} \right) \quad (25)$$

$$E_{\text{vib}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q_{\text{vib}} \quad (26)$$

Na equação 26, a energia vibracional E_{vib} é dada pela derivada da função de partição $\ln Q_{\text{vib}}$ em relação ao parâmetro $\beta = \frac{1}{kT}$.

Consequentemente, ao derivar Q_{vib} , obtemos:

$$E_{\text{vib}} = \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{2} + \frac{h\nu_i \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)} \right) \quad (27)$$

Onde:

- \sum_i : Representa a soma sobre todos os modos vibracionais i disponíveis no sistema.
- h : Constante de Planck = $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.
- ν_i : Frequência vibracional do modo i .
- k : Constante de Boltzmann = $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

A função de partição translacional, pelo trabalho de Stewart (Stewart, 1993), pode ser dada pela equação 28.

$$Q_{\text{trans}} = \left(\frac{\sqrt{2\pi M kT / N_A}}{h} \right)^3 \quad (28)$$

Onde a massa da molécula é representada por M , a constante de Boltzman por k , a temperatura em K como T , Número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$).

A energia translacional pode ser obtida com essa relação da equação 29.

$$E_{\text{trans}} = RT \frac{\partial \ln Q_{\text{trans}}}{\partial T} \quad (29)$$

$$E_{\text{trans}} = \frac{3}{2}RT$$

O trabalho de Stewart também utiliza mais duas funções de repartição para energias rotacionais, sendo para moléculas linear e não linear, de acordo com as equações 30 e 31 respectivamente.

$$Q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \quad (30)$$

$$Q_{\text{rot}} = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \right) \left[\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right]^{3/2} \sqrt{I_A I_B I_C} = \quad (31)$$

$$\left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \right) \left[\left(\frac{8\pi^2 c I_A}{h} \right) \left(\frac{8\pi^2 c I_B}{h} \right) \left(\frac{8\pi^2 c I_C}{h} \right) \right]^{1/2} \left(\frac{k T}{hc} \right)^{3/2}$$

No qual σ são os números de orientações possíveis de uma molécula, dependente da simetria das moléculas, o $\sqrt{\pi}$ é um fator constante em relação à geometria e simetrias da molécula e $I_A I_B I_C$ são os momentos de inércia da estrutura em relação aos eixos rotacionais.

Consequentemente, a energia rotacional, linear e não linear, resulta nas equações 32 e 33 respectivamente.

$$E_{\text{rot}} = \frac{2}{2}RT \quad (32)$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{3}{2}RT \quad (33)$$

Entretanto, pelas funções de partição também é possível obter as equações da capacidade calorífica, como apresentado nas equações 34 a 37 abaixo.

$$C_{\text{vib}} = R \sum_i \frac{\left(\frac{\hbar \nu_i}{k T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar \nu_i}{k T} \right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar \nu_i}{k T} \right) \right]^2} \quad (34)$$

$$C_{\text{rot}}(\text{linear}) = R \quad (35)$$

$$C_{\text{rot}}(\text{não linear}) = \frac{3}{2}R \quad (36)$$

$$C_{\text{tra}} = \frac{5}{2}R \quad (37)$$

Entretanto, as equações não encerram em capacidade calorífica, pois ainda são

demonstradas as medidas de desordem, segundo Peter e Jones (Peter; Jones, 2018), em um sistema isolado. Conforme a segunda lei da termodinâmica, a desordem aumenta de acordo com o processo espontâneo, sendo em função do estado, ou seja, medida de desordem do sistema, sendo conhecida como entropia.

A entropia vibracional pode ser escrita como essa relação equação 25, dessa forma, de acordo com a equação 38.

$$S_{\text{vib}} = R \sum_i \frac{(hv_i/kT) \exp(-hv_i/kT)}{1 - \exp(-hv_i/kT)} - R \sum_i \ln [1 - \exp(-hv_i/kT)] \quad (38)$$

Na mesma forma, a entropia translacional pode ser reescrita com a função de partição da equação 28, para se obter a equação 39.

$$S_{\text{tra}} = \frac{5}{2}R \ln T + \frac{3}{2}R \ln w - R \ln p - 2.31482 \quad (39)$$

Por fim, a entropia rotacional tem uma grande contribuição para a entropia total, pois está associada à energia aos movimentos em torno dos eixos moleculares, sendo dependente da geometria da molécula, logo tem duas equações, uma para linear e outra para estruturas não lineares, como visto nas equações 40 e 41 a seguir:

$$S_{\text{rot}}(\text{linear}) = R \ln \left[\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right] + R \quad (40)$$

$$S_{\text{rot}}(\text{não linear}) = \frac{R}{2} \ln \left[\left(\frac{\pi}{\sqrt{\sigma}} \right) \left(\frac{8\pi^2 c I_A}{h} \frac{8\pi^2 c I_B}{h} \frac{8\pi^2 c I_C}{h} \right) \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right] + \frac{3}{2}R \quad (41)$$

Na equação 41, pode-se observar que, uma vez sendo moléculas não lineares, precisam ser levados em conta três momentos de inércia.

Contudo, quando os valores de entalpia (H) e entropia (S) são calculados, gera-se a oportunidade de medir a quantidade de energia utilizável, ou seja, a energia capaz de realizar trabalho no determinado sistema, sendo possível defini-la como energia livre de Gibbs (G). A variação de energia livre durante uma reação proporciona informações relevantes em relação à espontaneidade da ação. A equação 42 descreve a mudança da energia livre de Gibbs (G) de um sistema baseado na entalpia (H), da temperatura (T) e da entropia (S) com temperatura entre $0 \rightarrow T$.

$$\Delta G(T) = \Delta H - T \cdot \Delta S(0 \rightarrow T) \quad (42)$$

Em conclusão, as reações com valores negativos ΔG ($\Delta G < 0$) liberam energia, o que significa espontaneidade. Contudo, valores positivos de ΔG ($\Delta G > 0$), as reações não são espontâneas, ou seja, precisam de entrada de energia.

4.5 Energia HOMO-LUMO

A diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO das moléculas é proveniente da química quântica, que se baseia na teoria dos orbitais moleculares, que afirma que uma molécula possui seus orbitais formados pela combinação linear de orbitais atômicos. Os orbitais de fronteira são fortemente responsáveis por muitas das características físicoquímicas das moléculas, sendo ocupados ou virtuais, principalmente o orbital de alta densidade HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e o orbital molecular mais baixo não ocupado LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Quanto menor for a diferença energética entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO, mais próximos estarão esses níveis de energia. Essa redução do gap energético implica uma barreira menor para a promoção eletrônica, aumentando a probabilidade de transição de elétrons do HOMO para o LUMO. Como consequência, o sistema tende a apresentar maior facilidade de redistribuição eletrônica e, portanto, maior reatividade química, conforme discutido por Fukui (1982).

A tendência para o HOMO com a sua característica nucleofílica, é doar elétrons, com sua alta densidade eletrônica. Por outro lado, os orbitais de baixa energia como o LUMO são considerados de natureza eletrofílica, que são chamados de raptores de elétrons (Ferreira; Arroio; Rezende, 2011).

Na formação de moléculas, os elétrons deixam de estar restritos a um único átomo e passam a ocupar orbitais deslocalizados por toda a estrutura molecular. Esses orbitais, denominados orbitais moleculares, são formados a partir da combinação linear de orbitais atômicos. Quando dois orbitais atômicos se sobrepõem de maneira construtiva, com fases compatíveis, originam orbitais moleculares ligantes, de menor energia, que são ocupados eletronicamente no estado fundamental. Por outro lado, a sobreposição destrutiva, resultante do alinhamento com fases opostas, dá origem a orbitais moleculares antiligantes, de maior energia, que permanecem desocupados no estado fundamental (Pereira *et al.*, 2016).

A diferença de energia entre orbitais HOMO e LUMO resulta no gap de energia HOMO-LUMO, como demonstrado na equação 43, sendo uma medida importante para as propriedades eletrônicas de uma molécula.

$$\Delta E_{HOMO-LUMO} = E_{LUMO} - E_{HOMO}. \quad (43)$$

A estabilidade cinética está fortemente ligada a $\Delta E_{HOMO-LUMO}$, pois esse indicador sinaliza se a molécula está estável, por causa do alto valor de gap que resulta em baixa reatividade da molécula, entretanto, quando é consideravelmente um gap baixo, a sua reatividade é alta (Costa; Ramos, 2021).

4.6 Função Fukui

O estudo da reatividade química tem sido amplamente fundamentado na análise de propriedades eletrônicas intrínsecas, tais como o potencial químico, a dureza e a suavidade, que permitem aos pesquisadores antecipar o comportamento de diversas espécies químicas sem a necessidade de simulações reacionais complexas.

Nesse cenário, embora existam metodologias consolidadas baseadas em cargas atômicas, valência livre, populações de spin e no laplaciano da densidade de carga, a teoria das funções de Fukui (FFs) destaca-se como uma das abordagens mais robustas e difundidas. Formalizada por Parr e Yang (1989, 1984) como uma extensão da Teoria do Funcional da Densidade Conceitual (CDFT), essa teoria estabelece uma conexão direta entre a densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, e a suscetibilidade de uma molécula a processos de transferência de carga.

Conceitualmente, a função de Fukui, expressa pela equação 44, atua como um descritor local que quantifica a sensibilidade do potencial químico eletrônico (μ) em relação a perturbações no potencial externo $v(\mathbf{r})$, ou, de forma equivalente, a resposta da densidade eletrônica frente a variações no número total de elétrons (N):

$$f(\mathbf{r}) = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right]_N = \left[\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_v \quad (44)$$

Devido à natureza descontínua da derivada da densidade em relação a N , a aplicação prática desse formalismo exige a análise dos limites laterais $N \rightarrow N_0^\pm$ por meio de aproximações de diferenças finitas. Desse modo, definem-se índices operacionais distintos: $f^+(\mathbf{r})$, que mapeia as variações na densidade durante o ganho de elétrons para identificar centros favoráveis

a ataques nucleofílicos, e $f^-(\mathbf{r})$, que descreve a resposta do sistema à perda de elétrons em sítios propensos a ataques eletrofílicos. Para a análise de mecanismos de transferência de um único elétron, utiliza-se o índice $f^0(\mathbf{r})$, determinado pela média aritmética das contribuições anteriores. Assim, as funções de Fukui fornecem um mapeamento detalhado da paisagem de reatividade molecular, permitindo diagnosticar com precisão as regiões mais suscetíveis a interações químicas.

4.7 Espectros UV-Vis

A Equação de Planck estabelece a relação entre a energia e o comprimento de onda da radiação eletromagnética. Dessa forma, a energia necessária para promover uma transição eletrônica em um sistema está diretamente associada ao comprimento de onda correspondente ao pico de absorção observado no espectro, conforme discutido por Singh e Singh (2024). Essa relação é expressa pela equação apresentada a seguir:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (45)$$

Onde:

- E : energia do fóton.
- c : velocidade da luz.
- h : constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$).
- λ : comprimento de onda.

Em resumo, a equação 45 estabelece a relação da energia do fóton e o seu comprimento de onda. Uma vez que a molécula absorve luz, a energia do fóton deve corresponder exatamente à diferença de energia entre os níveis eletrônicos discretos para que ocorra uma transição eletrônica. Para análise de previsão de espectro visível e quase visível no *DMol³*, envolve-se cálculos de excitações entre os níveis de energia eletrônica de natureza discreta; posteriormente, é utilizada a equação 45 para converter essa energia em um comprimento de onda (λ), obtido dos resultados do método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT).

O método utilizado para realização dos cálculos das energias de excitação, o TD-DFT, tem como fundamento o formalismo da teoria funcional da densidade, sendo uma extensão dependente do tempo. O método desenvolvido por Runge e Gross (1984), no entanto, sendo

implantado no sistema do *DMol*³ por Delley (2010). Tendo em vista que a densidade eletrônica da molécula em seu estado de menor energia, ou seja, no estado fundamental, é única e contém todas as informações do sistema, o TD-DFT estende esse conceito ao descrever a densidade eletrônica do sistema em estados excitados, que variam no tempo, conforme a equação abaixo.

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (46)$$

5. METODOLOGIA COMPUTACIONAL

O percurso metodológico deste trabalho baseia-se na aplicação de modelagem computacional e simulações quânticas. O estudo concentra-se na investigação das propriedades físico-químicas da zeólita RUB-11, utilizando protocolos de mecânica quântica para obter dados atômicos e eletrônicos de alta precisão.

O método computacional selecionado para este estudo foi o DFT (*Density Functional Theory*), no qual a teoria se baseia em um sistema no qual as propriedades fundamentais podem ser definidas pela densidade eletrônica $n(\vec{r})$, em vez da função de onda do sistema $\Psi(\vec{r})$, além de trabalhar com sistemas de muitos corpos.

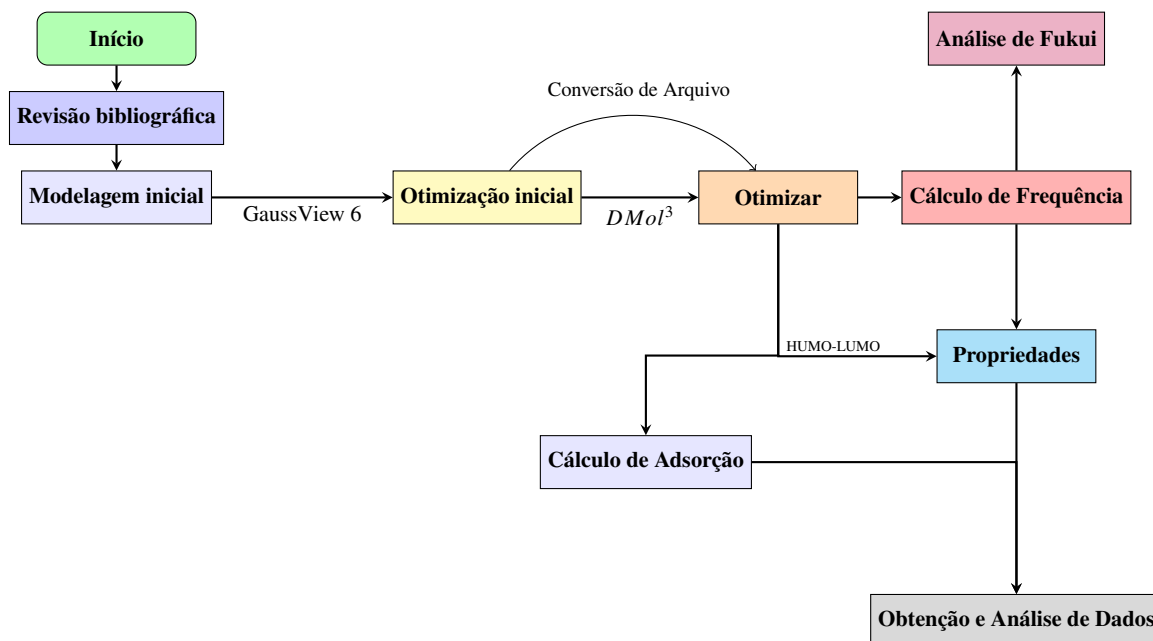
Em conjunto com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), foi utilizada a base DNP com a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e o funcional PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) por meio do recurso computacional *DMol³*, com o uso de pseudopotencial. Contudo, nesta etapa subsequente do estudo, a modelagem da zeólita RUB-11 foi inicialmente realizada empregando-se uma outra função de base e um outro funcional, utilizando os programas GaussView 6.0 (Dennington; Keith; Millam, 2019) e Gaussian 09W (Frisch, 2009), antes da execução dos cálculos com *DMol³*.

A convergência geométrica foi considerada atingida quando a variação da energia total satisfizesse o critério $\Delta E \leq 1,0 \times 10^{-5}$ Ha, a força máxima sobre os átomos foi inferior a $F_{\text{máx}} \leq 0,002$ Ha/Å e o deslocamento máximo atômico obedeceu a $\Delta r_{\text{máx}} \leq 0,005$ Å.

Durante a etapa de modelagem inicial, os anéis da zeólita foram entrelaçados, um a um, utilizando o GaussView 6.0. No arquivo de entrada enviado para Gaussian 09W, a base CC-PVDZ foi combinada com o funcional híbrido B3LYP, resultando na primeira estrutura fundamental deste estudo. Entretanto, para a conclusão desse estudo, precisou-se continuar em outro software com a ferramenta *DMol³*.

A ferramenta *DMol³* faz parte do software Materials Studio 2017, que tem como base teórica o trabalho de James J. P. Stewart (Stewart, 1993), pelo qual essa ferramenta computacional foi utilizada para obtenção das seguintes propriedades: frequência, orbitais, ópticas e análise populacional. Com base nos cálculos de frequência, as seguintes propriedades termodinâmicas foram obtidas: entalpias, entropia, energia livre de Gibbs e capacidade térmica à pressão constante, em função da temperatura. A fim de oferecer uma visão geral do processo metodológico, foi elaborado um fluxograma com as principais etapas na Figura 3 .

Figura 3: Fluxograma da metodologia desenvolvida para o estudo computacional.



Fonte: Autoria, 2026.

No processo de dopagem com metais de transição, iniciou-se na etapa de análise populacional pela função de Fukui, na qual foram obtidos os sítios reativos e a determinação dos silícios a serem substituídos. Posteriormente, as estruturas com metais foram novamente otimizadas e feito o cálculo de frequência.

Para a realização desta pesquisa, além das etapas de levantamento bibliográfico, sendo que esta etapa vai até o final do estudo, e da modelagem computacional, houve a necessidade da criação de outras etapas, tais como obtenção e análise de dados, e uma segunda fase da modelagem, tendo em vista a aplicação de metais de transição na zeólita RUB-11, além da fase de adsorção com alguns gases. A última etapa consta da adsorção dos gases NH_3 , CO_2 , CH_4 , Cl_2 e H_2O na superfície da zeólita RUB-11 e suas derivadas já otimizadas, sendo feita análise da energia de mínima interação.

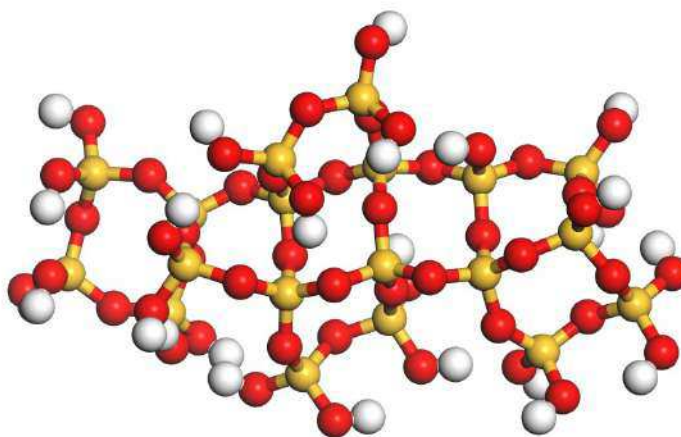
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de analisar a estrutura da Zeólita RUB-11, foi criada uma simulação computacional no modelo finito com base nos parâmetros definidos no artigo de Grosskreuz *et al.* (2024), no qual proporcionou um novo estudo estrutural, sendo desbravadas as análises de propriedades termodinâmicas, ópticas, dos parâmetros químicos, dos sítios reativos pela função de Fukui, além da investigação do processo de adsorção de gases presentes em ambientes controlados, levando em conta a geração de gases residuais ou contaminantes. Enfim, para fortalecimento dos objetivos propostos por esse estudo, na sequência estão os resultados e discussões obtidos nesta pesquisa.

6.1 Parâmetros Estruturais

A Figura 4 abaixo apresenta o resultado da estrutura feita em uma das ferramentas do *Materials Studio* (BIOVIA), denominado DMol³, que consiste em um conjunto de programas de software para cálculos de Química Quântica fundamentados na *Density Functional Theory* (DFT).

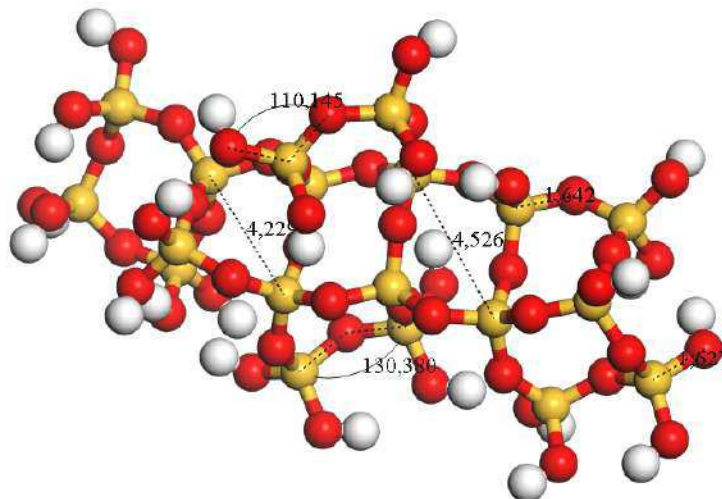
Figura 4: Imagem da captura de tela do programa *Materials Studio* da estrutura da Zeólita RUB-11, neste contexto, os átomos de silício estão representados pela cor amarela ●, os átomos de oxigênio em questão estão em vermelho ●, e hidrogênio na cor branca ○.



Fonte: Autoria, 2026.

A estrutura, após o cálculo de otimização da geometria, obteve-se uma variação de diâmetro de 3,7 Å a 4,5 Å distribuídos nos oito anéis, com ligações entre silício e oxigênio de 1,65 Å e 1,66 Å, com ângulos variando entre 110° e 113°, como mostrado na Figura 5 logo abaixo.

Figura 5: Imagem exibe alguns ângulos e ligações da estrutura computacional RUB-11. ● - Oxigênio ● - Silício ○ - Hidrogênio.



Fonte: Aatoria, 2026.

Enfim, para melhor comparação com a literatura vigente (Grosskreuz *et al.*, 2024), foi elaborada a Tabela 1 com RMSE da distância entre átomos, diâmetro dos poros e ligações de silício e oxigênio.

Tabela 1: Comparação entre valores de referência e calculados, com erros, médias e RMSE.

	Referência (Å)	Calculado (Å)	Erro ²	Média	RMSE
Si-O	1,6035	1,6500	0,0022	0,0023	0,0475
	1,6116	1,6600	0,0023		
Si-Si	2,9878	2,8480	0,0195	0,0126	0,1122
	3,1692	3,0940	0,0057		
Diâmetro	3,2000	3,7000	0,2500	0,1300	0,3606
	4,6000	4,5000	0,0100		
O-O	2,6073	2,6680	0,0037	0,0057	0,0757
	2,6438	2,7320	0,0078		

Fonte: Aatoria, 2026.

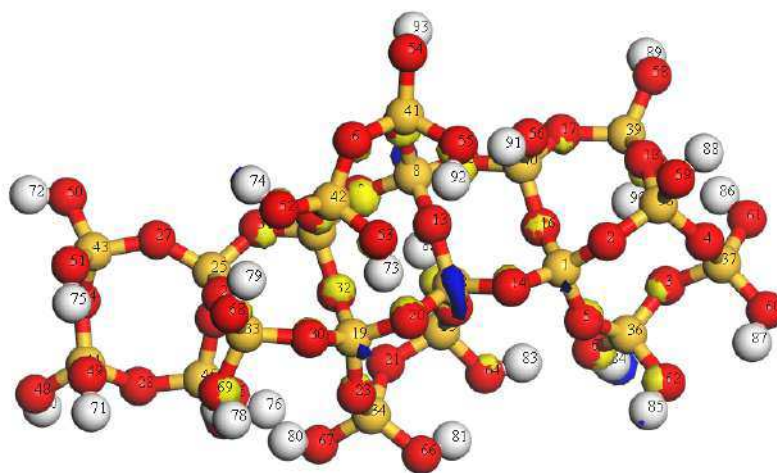
A Tabela 1 apresenta erros quadráticos médios muito baixos (Média = 0,0022524; RMSE = 0,04760 Å), indicando ótima concordância entre os valores de referência e calculados neste trabalho. A distância entre os silícios vizinhos Si—Si, o erro quadrático médio foi ligeiramente superior (Média = 0,0125995; RMSE = 0,112248 Å), contudo dentro da faixa

consideravelmente aceitável. Em relação ao diâmetro, mesmo com maior desvio em relação às distâncias intermoleculares, o valor ainda é aceitável para os fins propostos, tendo em vista que o desvio do limite superior é somente de 2,1739%, evidenciando a robustez do modelo para a previsão de dimensões globais. A última distância na tabela apresenta mais um resultado favorável, ou seja, uma baixa dispersão (Média = 0,0057319; RMSE = 0,075709 Å), reforçando a confiabilidade do método utilizado para prever distâncias interatômicas locais com precisão.

Para a análise das propriedades eletrônicas da molécula, os orbitais mais significativos são o orbital molecular de mais alta densidade eletrônica ocupado (HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital), que não contém elétrons. Esses orbitais de fronteira são fontes de informações importantes, tais como estabilidade, reatividade e propriedades ópticas, para a estrutura analisada. Neste trabalho, foram calculados HUMO de -0,27381 Ha ou -7,451 eV, e LUMO de -0,05079 Ha ou -1,382 eV, resultando em um gap HOMO-LUMO de 6,069 eV, que demonstra uma estabilidade considerável e uma baixa reatividade. As figuras 6 e 7 mostram o orbital LUMO distribuído na estrutura, e HUMO os dois últimos anéis que contêm T-Si 43, T-Si 44 e T-Si 45, respectivamente.

Figura 6: Imagem do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) da RUB-11.

● – Oxigênio ● – Silício ○ – Hidrogênio.

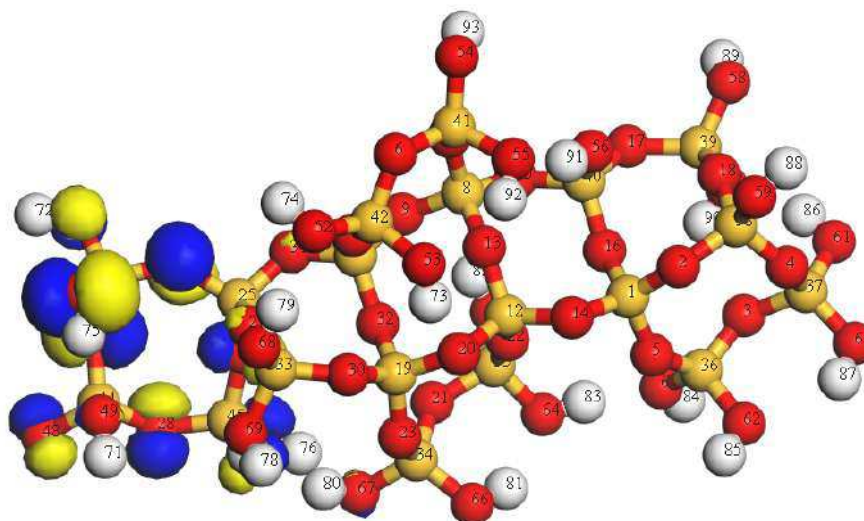


Fonte: Aatoria, 2026.

Enfim, é possível notar maior densidade eletrônica no lado esquerdo de orbitais HOMO, logo, tem implicações diretas na estabilidade molecular. Essa observação será fundamental para a modelagem das moléculas de zeólitas com metais de transição.

Figura 7: Imagem do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) da RUB-11.

● – Oxigênio ● – Silício ○ – Hidrogênio.



Fonte: Autoria, 2026.

6.2 Análise da função de Fukui

De acordo com a análise populacional, o sítio reativo foi identificado com base na função de Fukui calculada pelo software DMol³, que, conforme a Tabela 8, indicou certos pontos propensos ao desenvolvimento do processo de dopagem. Para melhor visualização, os resultados não foram incluídos diretamente no texto, pois ocupavam um espaço significativo, sendo adicionados por completo no Anexo B deste material. Portanto, foi elaborada uma tabela parcial, logo abaixo, contendo apenas os dados de maior interesse.

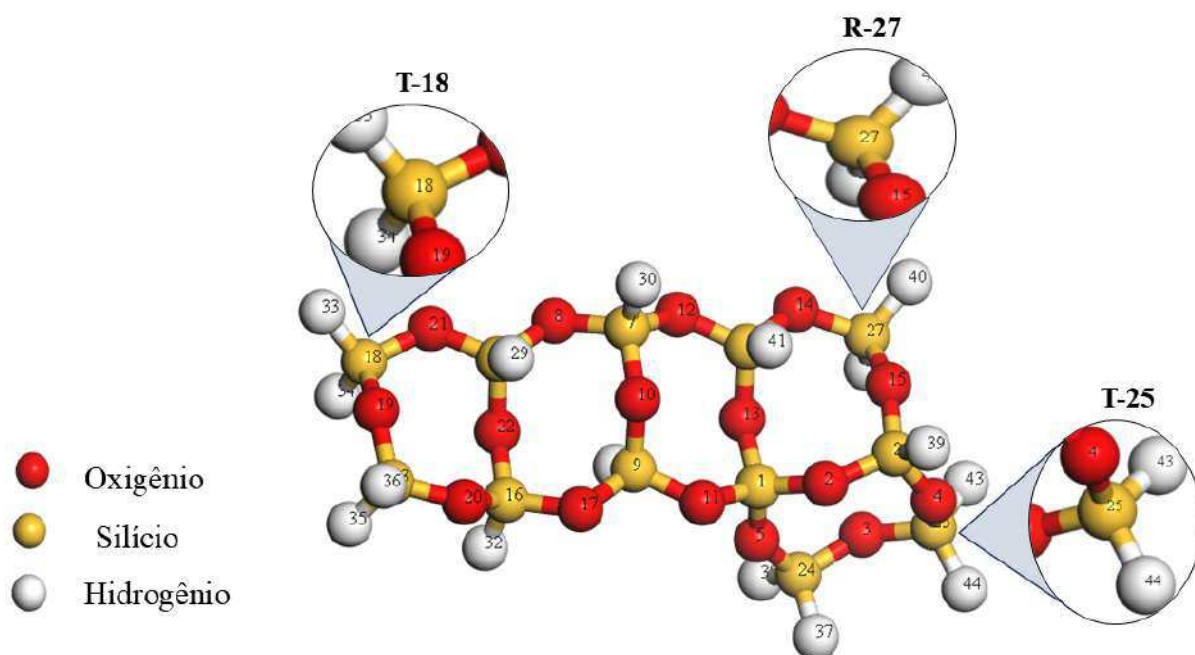
Melhores reatividades dessa análise foram obtidas nos átomos de silício com os sítios 18, 23, 24, 25 e 27, como demonstrado na Tabela 2; entretanto, os resultados Si (18) têm maior valor $Fukui(-)$, ou seja, têm tendência a interações eletrofílicas. Entretanto, após teste com a otimização das moléculas em potenciais, somente duas estruturas se estabilizaram no ponto tetraédrico T-18 na substituição dos átomos de paládio (Pd) e zinco (Zn), sendo que, além do T-18, somente foi possível utilizar o processo de dopagem no ponto T-25, sendo empregados átomos de cobre, escândio, ítrio, cádmio, ouro e mercúrio. Em relação à ramificação, o sítio reativo foi estabelecido no átomo 27, sendo referenciado nos prefixos nas novas estruturas, com R-27, como ilustrado na figura 8 a seguir.

Tabela 2: Sítios reativos dos átomos de silício da estrutura RUB-11-5A, calculados pelos métodos de Mulliken e Hirshfeld.

Átomo	Mulliken	Hirshfeld
Si(1)	0.006	0.008
Si(6)	0.002	0.018
Si(7)	-0.004	0.009
Si(9)	-0.002	0.005
Si(16)	-0.003	0.013
Si(18)	0.001	0.055
Si(23)	-0.005	0.045
Si(24)	-0.003	0.037
Si(25)	-0.004	0.039
Si(26)	-0.003	0.015
Si(27)	-0.003	0.024
Si(28)	0.000	0.012

Fonte: Aatoria, 2026.

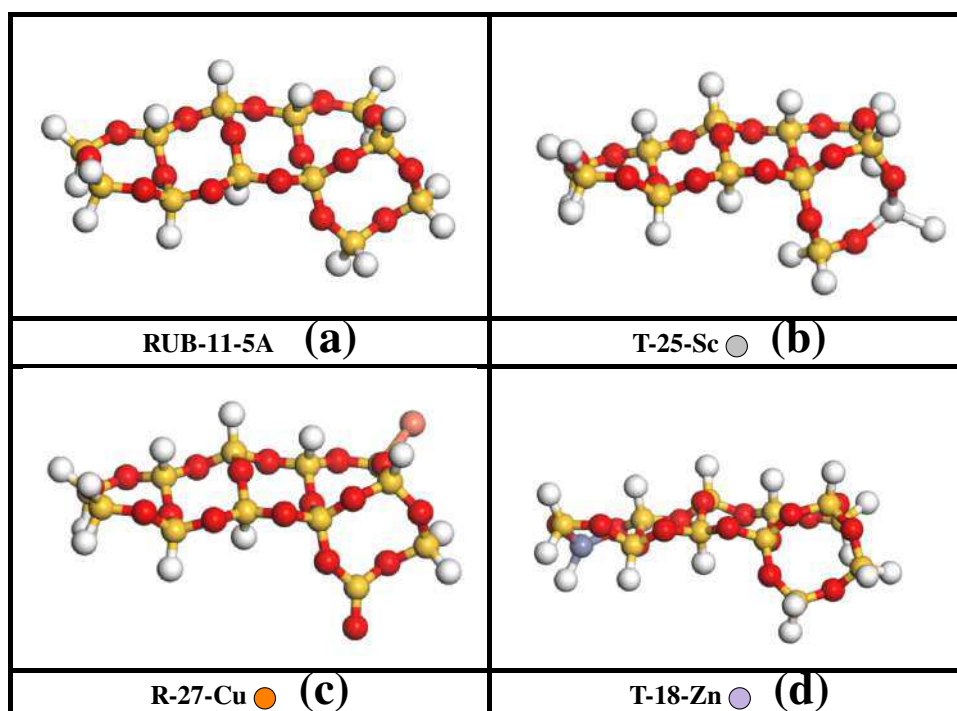
Figura 8: Representação dos sítios tetraédricos (T) originalmente ocupados por silício nas posições T-18 e T-25, com destaque para a ramificação (R) ligada ao sítio R-27, locais onde ocorrem substituições por metais de transição.

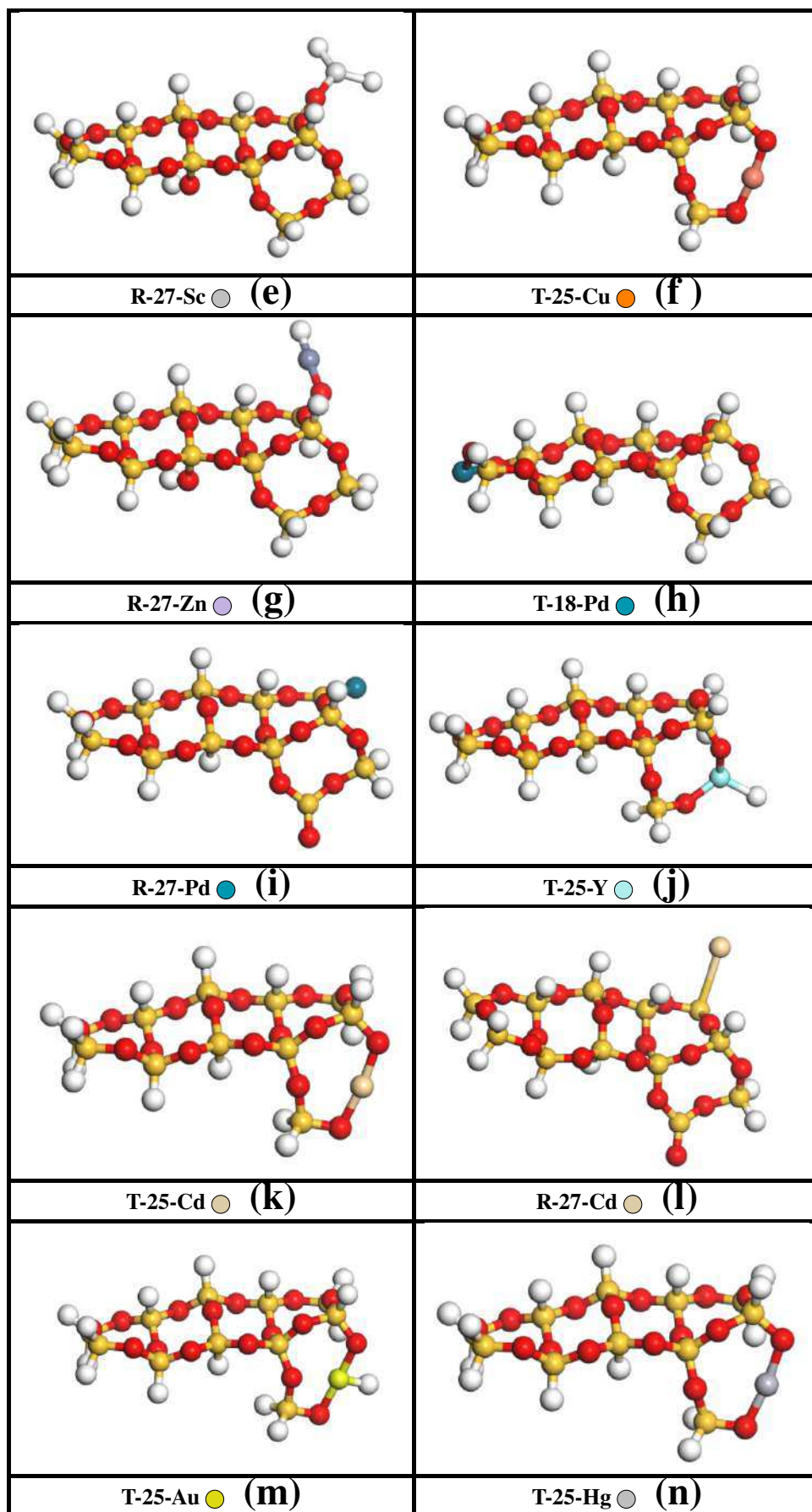


Fonte: Aatoria, 2026.

Ao concluir o processo de modelagem e otimização, o ítrio, o ouro e o mercúrio não estabilizaram na estrutura da ramificação, pois a forma como interagem apenas com silício e a massa atômica alteram os modos vibracionais a ponto de desestabilizar a estrutura. A Figura 9 apresenta os resultados das variações obtidas com a dopagem por metais de transição, resultando em 13 variantes, sendo seis no ponto tetraédrico T-25, duas no T-18 e cinco nas ramificações do R-27. Após concluir a otimização e o cálculo de frequência, foi realizada uma análise para verificar se os modos vibracionais haviam mudado, especialmente no ponto de inserção do metal, o que pode ser observado na Tabela 3, que não apresentou nenhuma frequência negativa, tanto na estrutura como um todo, quanto nos pontos T-25, T-18 e R-27.

Figura 9: Estruturas obtidas após o cálculo de frequência vibracional para a zeólita RUB-11 modificada: (a) estrutura zeolítica pura; (b) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por escândio em sítio tetraédrico na posição 25; (c) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cobre na posição 27; (d) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por zinco em sítio tetraédrico na posição 18; (e) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo escândio na posição 27; (f) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por cobre em sítio tetraédrico na posição 25; (g) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo zinco na posição 27; (h) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por paládio em sítio tetraédrico na posição 18; (i) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo paládio na posição 27; (j) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por ítrio em sítio tetraédrico na posição 25; (k) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por cádmio em sítio tetraédrico na posição 25; (l) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cádmio na posição 27; (m) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por ouro em sítio tetraédrico na posição 25; (n) estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por mercúrio em sítio tetraédrico na posição 25.





Fonte: Aatoria 2026.

Tabela 3: Pontos de inserção dos metais na análise vibracional.

Localização do Metal	Frequência (1/cm)
T-25-Sc	56,17
R-27-Sc	8,72
T-25-Cu	17,39
T-18-Zn	13,46
T-25-Y	12,75
T-18-Pd	48,68
T-25-Cd	13,84
T-25-Au	43,32
R-27-Zn	14,46
T-25-Hg	44,30
R-27-Cu	11,54
R-27-Pd	47,69
R-27-Cd	4,47

Fonte: Aatoria, 2026.

6.3 Análise dos orbitais de fronteira e parâmetros da química quântica.

Os orbitais de fronteira são amplamente utilizados, pois é possível identificar transferência eletrônica, a qual colabora para a análise das propriedades elétricas e ópticas do material, além dos espectros de absorção UV-visível (Rezvan, 2024). Uma vez utilizado esse método de análise de orbitais de fronteira, foi obtida a tabela 4, que apresenta valores relativos às características de dureza química (η), potencial químico (Pi), eletronegatividade (χ), juntamente com valores de HOMO e LUMO e as suas respectivas energias de gaps, para duas estruturas de zeólita RUB-11 pura com 5 e 8 anéis, e 13 variações da estrutura de 5 anéis, com dopagem de metais de transição das três primeiras linhas de transição, com indicadores de substituição do silício na posição tetraédrica (T), na ramificação (R) e a quantidade de anéis (A).

De modo semelhante, a dureza química (η) de uma molécula está relacionada à sua estabilidade e ao seu comportamento reativo. Segundo Pearson (1988), moléculas consideradas duras apresentam um grande intervalo de energia entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Esse amplo intervalo energético dificulta a redistribuição eletrônica, tornando essas moléculas, em geral, menos reativas. A dureza química neste trabalho foi definida pela seguinte equação:

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (47)$$

Os demais parâmetros, o potencial químico (Pi) e eletronegatividade (χ) foram definidos pela seguinte função:

$$-Pi = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} = \chi \quad (48)$$

Consequentemente, os parâmetros químicos estão intrinsecamente relacionados aos orbitais de fronteira, evidenciando as estruturas com maior propensão a características catalíticas e de adsorção (Pereira *et al.*, 2016).

Visto que gap é um indicador de estabilidade eletrônica e reatividade química, pelo qual pode-se afirmar que as moléculas com baixo gap são mais reativas; caso contrário, são consideradas menos reativas e mais estáveis (Costa; Ramos, 2021). As moléculas como as de RUB-11 puras são mais estáveis, como obtido na tabela 4 a seguir. A estrutura RUB-11-5A, pela qual foi selecionada para ser dopada, pode-se observar um alto gap de 6,9840 eV, o qual informa que a estrutura é pouco reativa, ainda mais do que a estrutura de 8 anéis. Na literatura, foi identificado um material de sílica mesoporosa (MS) com um gap de 6,4 eV (Shieh *et al.*, 2008), um valor próximo ao obtido para a estrutura RUB-11-5A. Essa semelhança pode ser atribuída ao fato de ambas as estruturas terem origem no silício, o que influencia suas propriedades eletrônicas e contribui para a alta estabilidade observada.

Tabela 4: Valores dos orbitais moleculares de fronteira e parâmetros químicos.

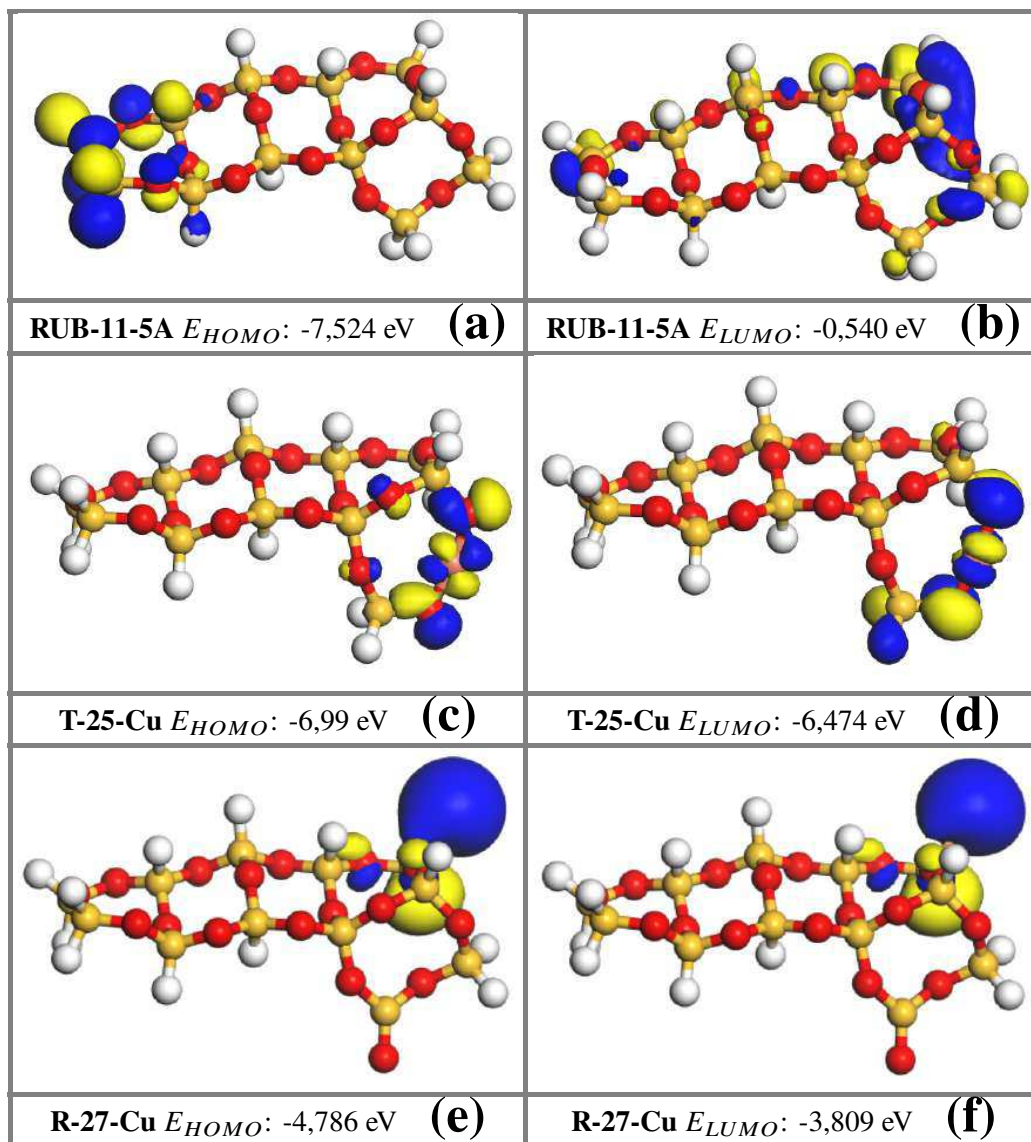
ESTRUTURA	HUMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)	GAP (kJ/mol)	χ (eV)	Pi (eV)	η (eV)
RUB-11-8A	-7,438	-1,496	5,942	573,278	-4,47	4,467	2,971
T-25-Cu	-6,990	-6,474	0,512	49,352	-6,73	6,73	0,256
T-25-Sc	-6,240	-2,950	3,294	317,785	-4,60	4,597	1,647
T-18-Zn	-7,346	-6,635	0,711	68,665	-6,99	6,991	0,356
R-27-Zn	-7,342	-1,116	6,226	600,691	-4,23	4,229	3,113
R-27-Sc	-6,183	-3,489	2,694	259,927	-4,84	4,836	1,347
RUB-11-5A	-7,524	-0,540	6,984	673,890	-4,03	4,032	3,492
T-25-Y	-5,947	-2,633	3,314	319,786	-4,29	4,29	1,657
T-18-Pd	-6,431	-5,789	0,642	61,936	-6,11	6,11	0,321
T-25-Cd	-7,019	-3,130	3,889	375,239	-5,07	5,075	1,945
T-25-Au	-6,656	-4,201	2,455	236,925	-5,43	5,429	1,228
T-25-Hg	-7,093	-3,372	3,7210	359,116	-5,23	5,233	1,861
R-27-Pd	-5,292	-2,654	2,638	254,568	-3,97	3,973	1,319
R-27-Cd	-5,739	-2,990	2,749	265,281	-4,36	4,3645	1,375
R-27-Cu	-4,786	-3,809	0,977	94,229	-4,30	4,2975	0,489

Fonte: Aatoria, 2026.

No entanto, além da RUB-11-5A, identificou-se uma alteração que não se tornou mais reativa com a dopagem: o metal zinco na ramificação do silício 27 mostrou-se menos reativo em comparação à estrutura original. Essa diferença foi considerada mínima, fazendo com que a molécula R-27-Zn se comportasse de maneira distinta das outras estruturas alteradas.

As estruturas RUB-11 dopadas com Cu, Zn e Pd revelaram maior diminuição da reatividade, com o Cu destacando-se pela estabilidade do gap de energia (0,51–0,97 eV), conforme a Tabela 4. Essa consistência contrasta com as nanogaiolas de $B_{12}N_{12}$ SILVA (2023), que exibiram maior sensibilidade posicional e variação de E_{gap} (0,38–3,72 eV). Em ambos os materiais, a dopagem reduziu a dureza e o gap original, aumentando a reatividade global. A Figura 10 detalha os OMF das estruturas RUB-11-5A, T-25-Cu e R-27-Cu, evidenciando o desempenho do cobre; demais dados constam no ANEXO A.

Figura 10: Representação dos orbitais de fronteira da zeólita RUB-11 modificada: (a) orbital molecular ocupado de maior energia da estrutura RUB-11-5A, com energia de $-7,524$ eV; (b) orbital molecular desocupado de menor energia da estrutura RUB-11-5A, com energia de $-0,540$ eV; (c) orbital molecular ocupado de maior energia da estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por cobre em sítio tetraédrico na posição 25, com energia de $-6,99$ eV; (d) orbital molecular desocupado de menor energia da estrutura da RUB-11 com substituição de um átomo de silício por cobre em sítio tetraédrico na posição 25, com energia de $-6,474$ eV; (e) orbital molecular ocupado de maior energia da estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cobre na posição 27, com energia de $-4,786$ eV; (f) orbital molecular desocupado de menor energia da estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cobre na posição 27, com energia de $-3,809$ eV. ● - oxigênio ● - silício ○ - Hidrogênio.



Fonte: Aatoria, 2026.

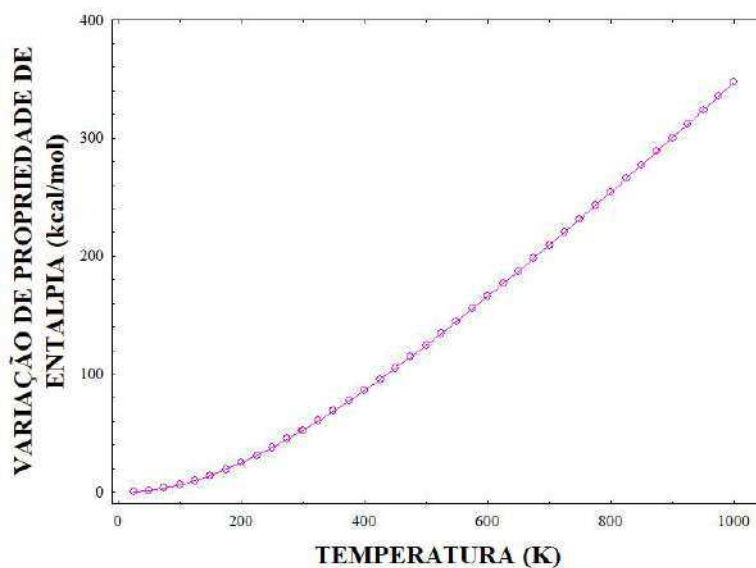
Ao comparar as imagens orbitais presentes na Figura 10, nota-se a distribuição dos orbitais moleculares de fronteira. Em contraste com a estrutura original, as variações não apresentam uma distribuição uniforme do HUMO e LUMO, mas uma concentração próxima ao metal. Na R-27-Cu houve acréscimo de átomo de oxigênio, para estabilizar a configuração eletrônica.

Sendo aplicadas as equações com gap da sílica mesoporosa (Shieh *et al.*, 2008), pode-se observar ainda mais a proximidade do material com RUB-11-5A, pois tem uma pequena diferença de 0,2 eV. Considerando as alterações nas linhas de transição, os resultados da terceira linha da tabela periódica demonstraram maior estabilidade na zeólita. No entanto, houve uma exceção na primeira linha, em que o efeito de estabilização da Zn-27-R foi causado pela posição do átomo de zinco na ramificação, resultando em um comportamento distinto das demais estruturas, especialmente nas dopagens em posição tetraédrica. Entretanto, na segunda e terceira linha, a transição teve destaque efetivo na reatividade, mesmo que algumas estruturas estejam acima de 3 eV, ainda são opções para adsorção, pois, de acordo com pesquisas com material de nanogaiolas B_12N_{12} para adsorção, obteve-se uma redução de 5,93 eV para 3,93 eV (Maciel, 2024), por meio da modificação com ítrio (Y), tendo em vista que a mesma modificação na RUB-11-5A como Y ficou com gap de 3,29 eV.

6.4 Propriedades termodinâmicas

A partir dos cálculos realizados no DMol³ com o método teórico DFT (Density Functional Theory) com pseudopotencial e funcional GGA-PBE, pode-se obter os seguintes resultados termodinâmicos, começando pela entalpia no gráfico da figura 11 a seguir.

Figura 11: Variação de entalpia de formação da estrutura RUB-11 nas temperaturas 0 a 1000K.



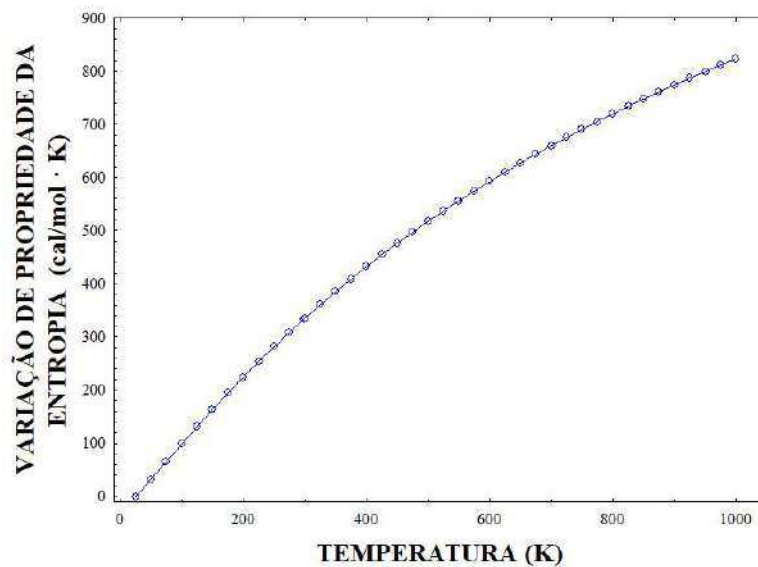
Fonte: Autoria, 2026.

O gráfico da figura 11, obtido dos resultados de entalpia, mostra a relação da propriedade em kcal/mol e variação de temperatura em Kelvin (K), onde, na mudança 0K a

300K, é possível notar uma leve curvatura, a qual indica um baixo aumento da entalpia em temperaturas abaixo de 300K. Na região intermediária entre 300K e 800K, a curva fica mais uniforme em razão da contribuição térmica do sistema, porém o comportamento torna-se linear a partir de temperaturas acima de 800K, o que indica que a entalpia aumenta progressivamente acima dessa temperatura.

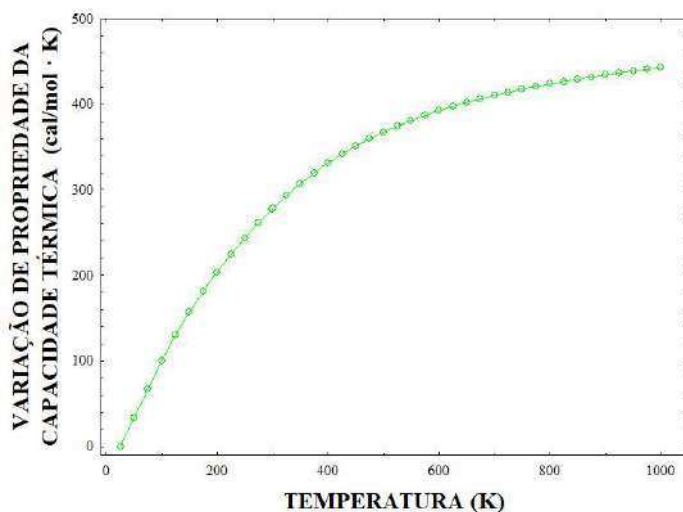
A propriedade de entropia relacionada à temperatura (K) aumenta a desordem do sistema à medida que a temperatura aumenta, conforme ilustrado no gráfico da figura 12, sendo que a temperatura aumenta de 0K a 1000K, com uma pequena concavidade entre 400K e 600K, indicando uma zona de transição térmica, uma vez que esta característica está fortemente ligada às variações na capacidade de calor (C_p), sendo notável essa zona de transição no gráfico da figura 13, em seguida do gráfico de entropia. A variação de entropia obtida da zeólita da RUB-11 a 298,15 K se assemelha aos valores encontrados no trabalho de Vieillard (2010) para as zeólitas Yugawaralite e Philipsite, com valores de 291,4914 cal/mol · K e 368,9771 cal/mol · K, respectivamente.

Figura 12: Variação de entropia de formação da estrutura RUB-11 nas temperaturas 0 a 1000K.



Fonte: Autoria, 2026.

Figura 13: Variação da capacidade térmica à pressão constante de formação da estrutura RUB-11 nas temperaturas 0 a 1000K.

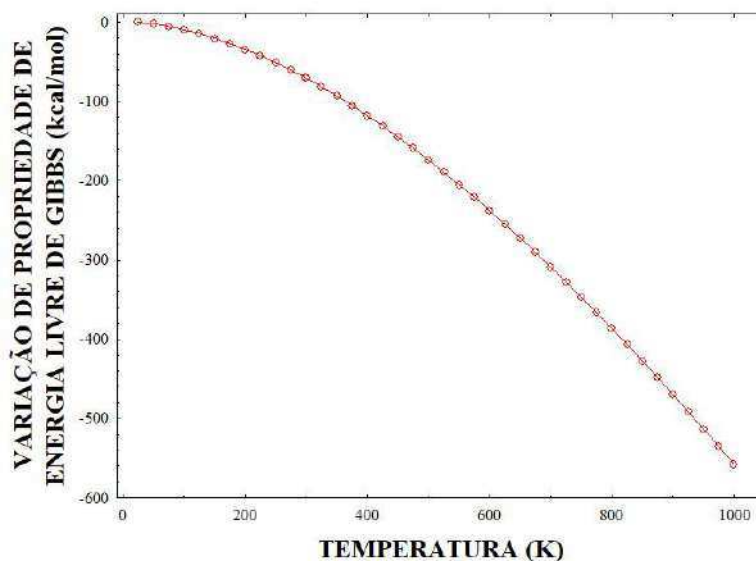


Fonte: Aatoria, 2026.

Como evidenciado no gráfico da figura 13, a capacidade calorífica em cal/mol·K está intrinsecamente relacionada à temperatura, como demonstra a curva dos dados obtidos, pois na zona de transição entre 400K e 600K, volta a diminuir a variação do calor específico C_p em consideração às demais temperaturas. Logo, se pode notar que em temperaturas superiores a 600K começa a limitar a agitação das unidades estruturais, ou seja, podendo ocorrer alterações estruturais.

Os cálculos de entropia e entalpia levam à energia livre de Gibbs, cujos resultados são apresentados na figura 14 na forma de gráfico, como pode ser visto a seguir.

Figura 14: Variação de energia livre de Gibbs da estrutura RUB-11 nas temperaturas de 0 a 1000K.



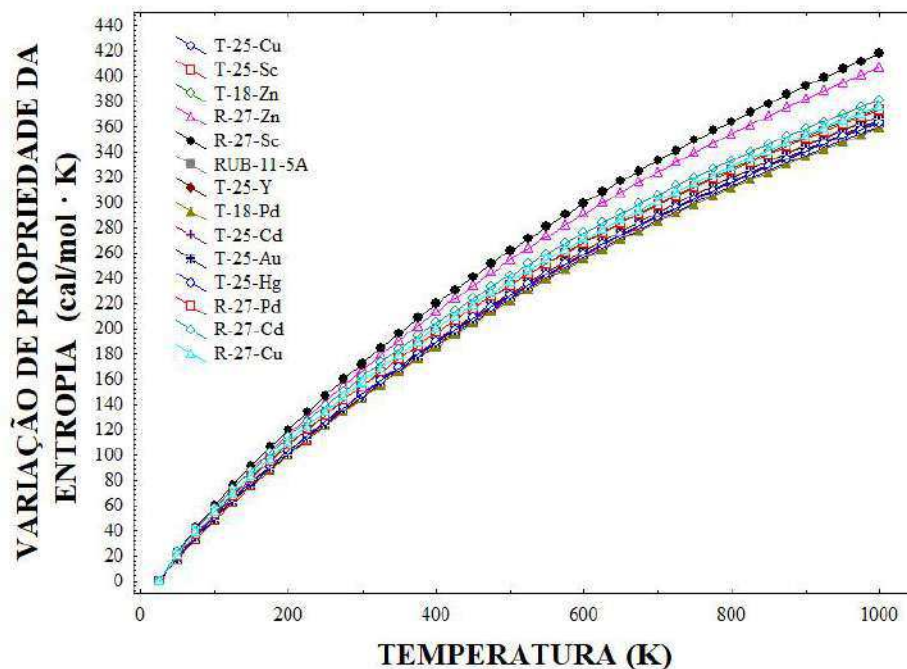
Fonte: Aatoria, 2026.

A variação da Energia Livre de Gibbs no gráfico da figura 14, que varia de 0K a 1000K, indica uma reação espontânea acima de 700K, em outras palavras, segundo Peter e Jones (Peter; Jones, 2018), O aumento da entropia evidencia a redução da energia livre de Gibbs (G). Sob temperatura e pressão constantes, a espontaneidade é definida por $\Delta G < 0$, refletindo o equilíbrio entre a minimização da entalpia e a maximização da entropia.

Uma vez realizada a inserção dos átomos de metais das três primeiras linhas de transição, considerando apenas alguns metais, na primeira linha foram escolhidos o Zinco (Zn), o Cobre (Cu) e o Escândio (Sc), para a segunda linha, o Ítrio (Y), Paládio (Pd) e Cádmi (Cd), na terceira somente o Ouro (Au) e Mercúrio (Hg). Contudo, as variações estudadas com esse método de dopagem são amplamente investigadas devido às suas características e aplicações, seja pela adição ou substituição de átomos nas nanoestruturas (Felix, 2024).

Conseqüentemente, a criação das 13 variáveis com os metais, a partir de uma estrutura reduzida de cinco anéis, possibilitou cálculos de frequências em curtos intervalos de tempo, sendo obtidas as propriedades termodinâmicas. Naturalmente, sendo efetuada a mesma metodologia de análise anterior, com gráficos de múltiplos resultados. No gráfico da Figura 15 aponta-se o crescimento da entropia conforme o aumento da temperatura, sendo um comportamento esperado, pois, de acordo com o Teorema H, de Boltzmann, a elevação da temperatura favorece a criação de microestados, proporcionando um aumento de desordem no sistema (Reis; Bassi, 2012). Na linha das estruturas R-27-Sc e R-27-Zn, apontam valores de entropia mais elevados em relação a outras estruturas, o que indica que estão mais próximos do equilíbrio termodinâmico.

Figura 15: Variação da Entropia das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K.

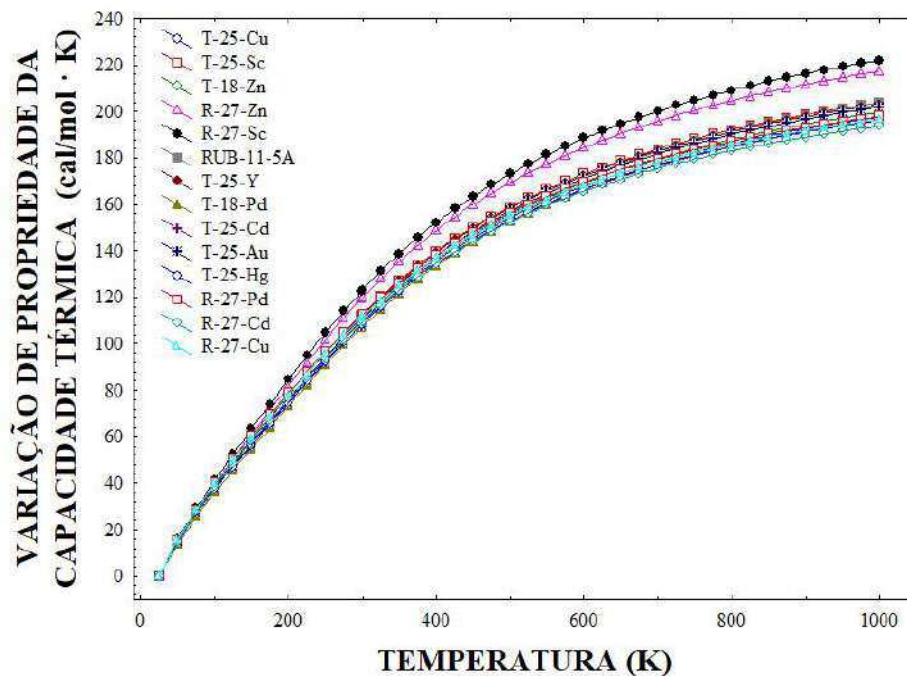


Fonte: Aatoria, 2026.

A entropia apresentada no gráfico da figura 15 revela uma leve variação no comportamento das estruturas contendo cobre (Cu), tanto na posição T quanto na ramificação R, em comparação à zeólita RUB-11-5A, sendo o valor de entropia mais próximo da espécie original. Em ambas as topologias, o Cu exibe uma diferença percentual de aproximadamente 7% entre as estruturas T-25 e R-27, considerando a temperatura de 298, 15K. Em relação à estrutura original não modificada, observa-se uma variação de cerca de 2% para a posição T e 5% para a posição R. Consequentemente, observa-se que moléculas próximas ao equilíbrio químico apresentam propriedades térmicas mais estáveis, com menor propensão a variações energéticas espontâneas.

Contudo, as variantes R-27-Sc e R-27-Zn não preservaram a estabilidade térmica observada na RUB-11-5A. Conclui-se que estruturas com perfis de entropia similares ao original possuem maior probabilidade de manter a estabilidade e a funcionalidade da zeólita base. Neste caso, as estruturas com entropia mais próximas da original têm maior chance de manter a estabilidade, previsibilidade e funcionalidade da zeólita base. Visto isso, as estruturas dopadas com cobre, que exibem entropias próximas às da RUB-11-5A, demonstram maior potencial de conservação das propriedades desejadas da zeólita base. Ao analisar o gráfico da Figura 16 sobre Variação da Capacidade Térmica, observa-se o mesmo comportamento da propriedade de entropia.

Figura 16: Variação da Capacidade Térmica das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K.



Fonte: Aatoria, 2026.

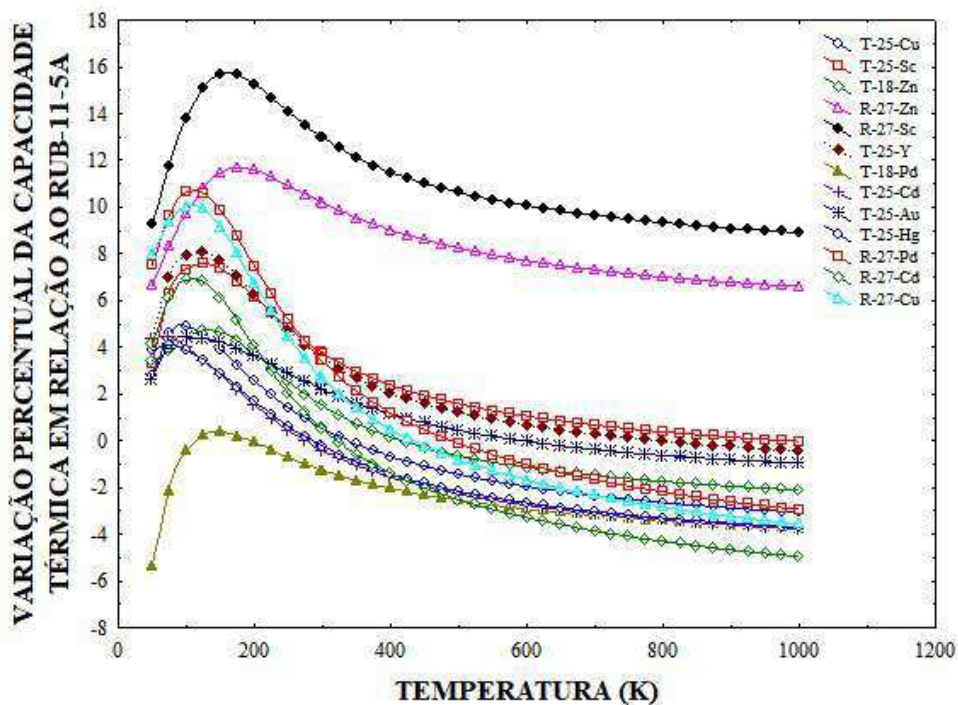
Consideravelmente, o gráfico acima demonstra um crescimento da capacidade térmica conforme a temperatura aumenta, o que pode ser observado claramente nas ramificações com zinco e escândio. Entretanto, para uma análise mais aprofundada, faz-se necessária a com-

paração com a zeólita base. Visto isso, para analisar o comportamento da capacidade térmica à pressão constante C_p das zeólitas dopadas em relação à sua origem, utilizou-se como base a equação 49.

$$\Delta C_p \text{ \%} = \left(\frac{\Delta C_{p,\text{dopada}} - \Delta C_{p,\text{RUB-11-5A}}}{\Delta C_{p,\text{RUB-11-5A}}} \right) \times 100 \quad (49)$$

Com o propósito de representar visualmente os resultados obtidos na equação anterior, para permitir a análise mais aprofundada de como a capacidade de absorver energia térmica de cada zeólita dopada difere da zeólita pura, foi gerado o gráfico da figura 17 logo a seguir. No qual há uma variação de -8% a 16% da capacidade térmica das estruturas com metais de transição em relação à propriedade base.

Figura 17: Variação percentual da capacidade térmica (C_p) em relação a RUB-11-5A



Fonte: Autoria, 2026.

Conforme apontado no gráfico acima, o escândio (Sc) na posição tetraédrica resulta em uma aproximação significativa da capacidade térmica da zeólita base, pois, até a temperatura de 150 K, a diferença percentual aumenta gradativamente; no entanto, acima dessa temperatura, a diferença diminui com a elevação, tendendo a se aproximar de 0%, o que indica um ótimo desempenho térmico. Na ramificação, o escândio (Sc) tem o segundo melhor desempenho térmico, porém tem uma variação de porcentagem muito acima da RUB-11, na faixa de 9% a 16%, sendo ótimo para elevadas temperaturas. Na situação das moléculas com átomos de

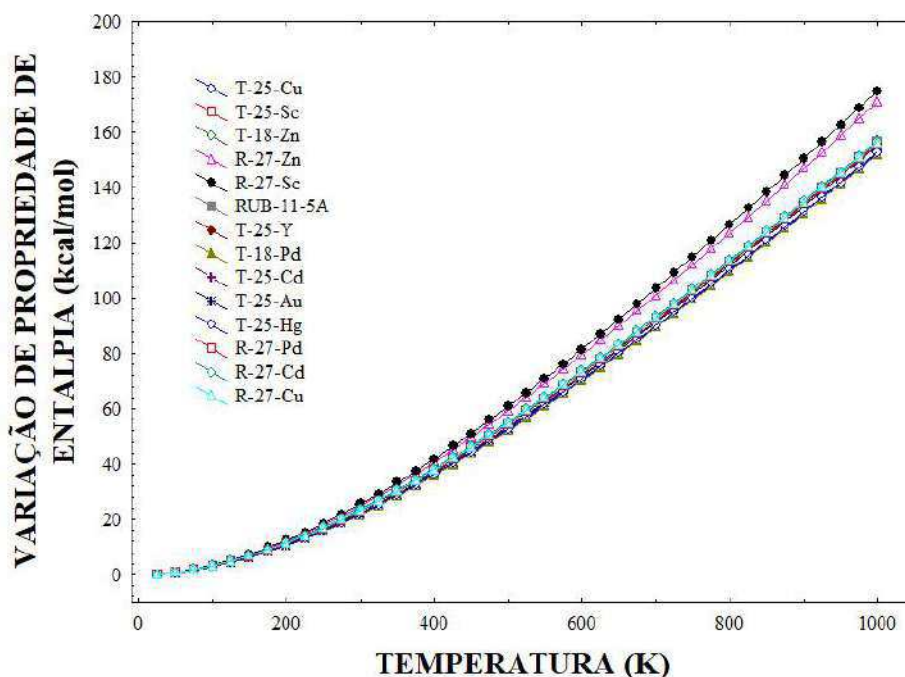
cobre (Cu), tanto na ramificação (R) quanto na posição tetraédrica (T), entre as temperaturas de 350 K a 550 K, há uma aproximação da capacidade térmica base. Entretanto, no T-25-Cu, com elevação acima de 150 K, a diferença torna-se 3% da RUB-11-5A; já na ramificação, para chegar neste percentual, a temperatura precisa estar a 298,15 K. No entanto, a tendência com a elevação da temperatura é que as moléculas com cobre (Cu) diminuam a capacidade térmica. A continuar a análise do gráfico da imagem 17, o zinco (Zn), sendo o último metal escolhido do primeiro período dos metais de transição, porém tem comportamento semelhante ao T-25-Cu na posição T-18, sendo pouco mais próximo a 0. Uma vez na posição R, a estrutura que contém o zinco (Zn) apresenta uma elevação na capacidade térmica, resultando na segunda maior variação.

O ítrio (Y), com três elétrons de valência propícios para ligações, indica maior estabilidade na propriedade capacidade térmica ao substituir o silício em uma estrutura zeolítica, em relação ao paládio (Pd) e cádmio (Cd) da mesma linha de transição. Uma vez que a massa atômica influencia, tendo em vista que a massa atômica do ítrio (Y) tem aproximadamente, segundo Laeter *et al.* (2003) de 88.905 u, sendo inferior a massa atômica do Pd e Cd, no qual muda o comportamento em relação ao metais do mesmo período, pois em temperaturas elevadas da propriedade C_p , com o aumento da massa atômica, os modos vibracionais tornam-se mais facilmente ativados com o incremento da temperatura, pois segundo Atkins e Paula (2018) "A massa reduzida do modo é a medida da massa que é deslocada pela vibração e, em geral, é uma combinação das massas dos átomos." no que indica que a massa dos átomos interfere diretamente na capacidade térmica, tendo em vista que menores massa, requer mais energia térmica, o que, em algumas condições de temperatura elevada, pode levar a uma menor variação na capacidade térmica, indicando que a massa atômica mais próxima do silício, implica maior estabilidade da estrutura com dopagem em T, entretanto a estabilidade em R conduz ao efeito inverso, pois as ligações são diferentes, gerando novos modos vibracionais, inclusive alguns de frequências mais elevadas.

No caso específico, como ligações de Ouro (Au), pela razão da eletronegatividade, esse metal forma ligações mais fortes e intrinsecamente mais rígidas com oxigênio, no qual são mais "flexíveis" e mais resistentes à deformação (Schwerdtfeger, 2002). Uma vez que a massa não influencia significativamente na substituição do silício, indicando um comportamento da propriedade capacidade térmica semelhante ao ítrio. Entretanto, na posição de ramificação (R), o átomo de ouro não possui ligação rígida, e a massa não ajuda na estabilidade, por esse motivo não foi possível a criação da estrutura na posição R com Au.

De modo geral, quando a temperatura eleva em um sistema, o material sólido como zeólita, a energia cinética manifestada como energia vibracional, proporciona o aumento da variação de energia de entalpia (ΔH), ou seja, a formação estrutural será condizente ao comportamento da elevação da propriedade ΔH , como constatado no gráfico da Figura 18.

Figura 18: Variação da entalpia (ΔH) das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K



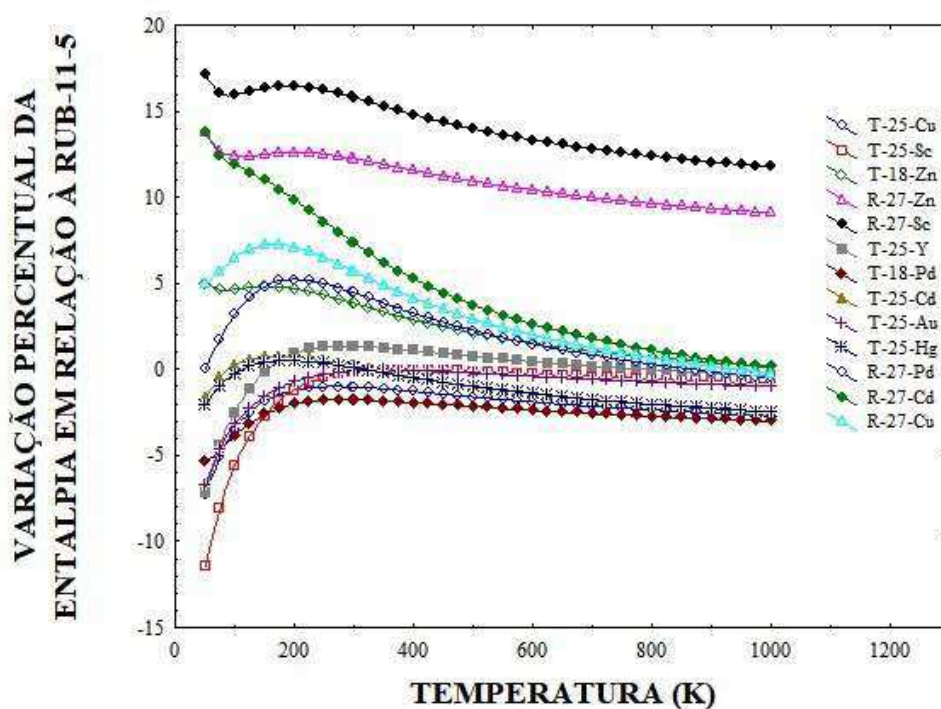
Fonte: Autoria, 2026.

O gráfico de variação de entalpia ΔH aponta o afastamento da R-27-Zn e R-27-Sc das demais estruturas dopadas, pois na escala de 0 K a 1000 K, a diferença surge aproximadamente a 300 K, tendo maiores variações, pois a 1000 K alcança 420 kcal/mol. Todavia, dopagens com os átomos dos três primeiros períodos dos metais de transição, na posição tetraédrica T, tiveram o comportamento mais próximo da zeólita base. No entanto, para análise mais aprofundada em relação à zeólita RUB-11, fez-se necessário um comparação percentual da diferença da origem para zeólitas dopadas, com uma equação semelhante à 49, sendo assim obtidos resultados a partir da equação 50.

$$\Delta H\% = \left(\frac{\Delta H_{\text{dopada}} - \Delta H_{\text{RUB-11-5A}}}{\Delta H_{\text{RUB-11-5A}}} \right) \times 100 \quad (50)$$

Entretanto, para realçar valores da variação de entalpia abaixo da referência de origem, foi elaborado o gráfico da Figura 19, com as diferenças relacionadas à RUB-11 com dados de ΔH , pois possibilita melhor interpretação, sendo uma representação visual; logo, nota-se a grande diferença percentual da variação de entalpia de ΔH 17% da R-27-Sc, na qual decai com a elevação da temperatura para 11%, tem o maior ΔH , logo em seguida a R-27-Zn, entre 13 e 9% de diferença da zeólita de origem.

Figura 19: Variação percentual da entalpia em relação a RUB-11-5A



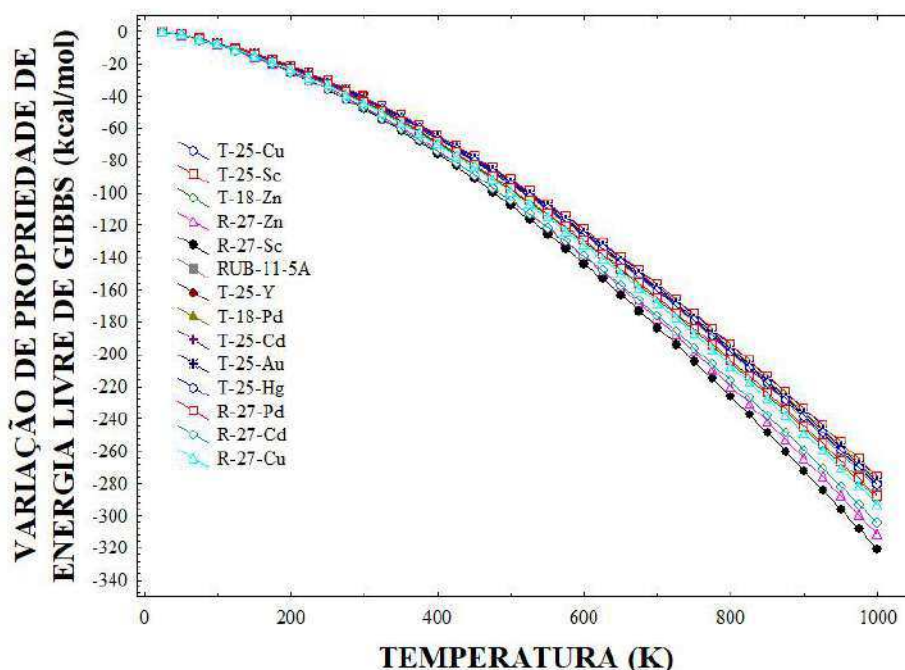
Fonte: Autoria, 2026.

Com seis estruturas com aproximação próxima de 0%, uma vez que estão abaixo de 1%, o que é perceptível no gráfico da Figura 19, mais à frente, sendo notório que o primeiro período dos metais de transição, são os melhores resultados na posição T. O gráfico apresenta uma variação de porcentagem positiva, significa que:

$$\Delta H_{\text{dopada}} > \Delta H_{\text{RUB-11-5A}}$$

Neste caso, pode-se ver que a estrutura dopada contém mais energia térmica (mais "calor") que a RUB-11-5, tornando sua formação endotérmica e menos favorável, como citado anteriormente nas ramificações R-27-Sc e R-27-Zn, que têm uma alta porcentagem com valores positivos. Na mesma linha de raciocínio, pode-se dizer que entalpia ΔH_{dopada} menor que $\Delta H_{\text{RUB-11-5A}}$ indica que a estrutura dopada é mais estável termodinamicamente. A variação da energia livre de Gibbs ΔG , representada visualmente no gráfico da Figura 20, evidencia o comportamento termodinâmico da zeólita RUB-11 e suas variações com metais, na posição tetraédrica T no sítio reativo 18 e 25 e na ramificação R no sítio 27. Observa-se a tendência decrescente das composições dopadas, com elevação da temperatura de 0K a 1000K, o que indica maior espontaneidade e estabilidade das composições dopadas nesta faixa de temperatura.

Figura 20: Variação da Energia Livre de Gibbs $-\Delta G$ das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K

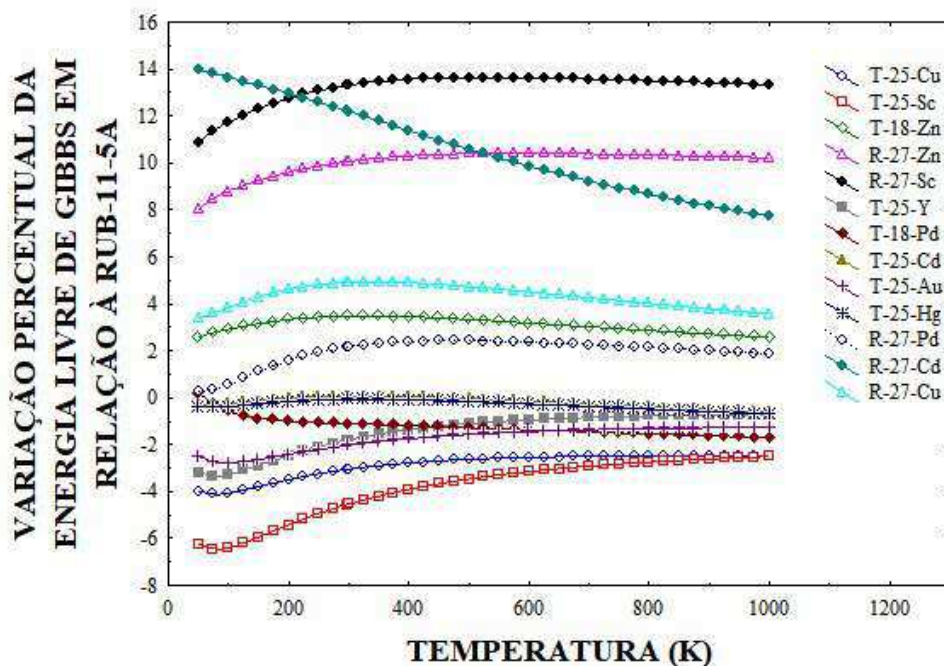


Fonte: Aatoria, 2026.

Constata-se que a base estrutural, a RUB-11-5A, apresenta valores negativos de ΔG em toda faixa de temperatura analisada, concordante com sua elevada estabilidade termodinâmica. Por outro lado, algumas composições dopadas, como T-25-Sc e R-27-Sc, apresentam valores de ΔG mais negativos que a referência base. A fim de evidenciar com mais clareza uma comparação de percentual da RUB-11-5A, tendo em vista o melhor potencial das variações dopadas, por esse motivo, o gráfico da Figura 21 a seguir ilustra valores percentuais, com base referente à equação semelhante à equação 19, tendo em vista a diferença da ΔG das composições dopadas em relação à zeólita base.

As composições estruturais, de modo geral, apresentam tendência decrescente. Contudo, a comparação entre as estruturas dopadas com metais e a zeólita original revela variações específicas. No gráfico da Figura 21, o eixo das ordenadas (y) representa a variação percentual ΔG em relação à zeólita base, neste caso a RUB-11-5A. No eixo das abscissas (x), a faixa de temperatura em Kelvin. No eixo y, os valores acima de 0% indicam que a estrutura dopada ficou menos estável do que a referência; em contraste, os valores ΔG mais negativos resultam em uma performance mais favorável que a RUB-11-5A. Visto que a energia livre de Gibbs (ΔG) é a energia disponível para realizar trabalho, ou seja, quanto mais energia utilizável a reação liberar, mais negativo será o valor de ΔG , pois, conforme a segunda lei da termodinâmica, uma reação espontânea aumenta a entropia do universo (Chang; Goldsby, 2015).

Figura 21: Variação percentual da Energia Livre de Gibbs em relação a RUB-11-5A



Fonte: Aatoria, 2026.

Os metais de transição do quarto período na tabela periódica, escândio (Sc), cobre (Cu) na posição tetraédrica T-25, evidenciam uma maior liberação de energia utilizável, pois a T-25-Sc teve um percentual variável entre -6,4% e -2,5%, uma vez que o escândio é muito eletropositivo e possui maior raio atômico. O cobre, por ter um raio pouco menor que Sc, logo seu percentual reduz para -4,0% até -2,5%, mas somente apresenta esse resultado por ter uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$, pois a orbital d está parcialmente preenchida. Em contraste com cobre, o átomo de zinco tem menor desempenho, com valores positivos de 2,5% até 3,5%, mas o resultado é esperado, tendo em vista ter raio atômico consideravelmente pequeno e sua orbital d ser completamente preenchida.

No quinto período da tabela periódica, foi obtido o segundo melhor desempenho com o átomo de ítrio (Y), pois possui raio atômico maior que o átomo de Sc, como observado na Tabela 5 abaixo, e apenas uma orbital do tipo d está preenchida parcialmente, com um elétron. Visto isso, é plausível o segundo melhor desempenho, sendo menos eletronegativo do que Sc, causando assim menos distorções no sítio T-25, logo se tornando mais estável com a interação com oxigênio, ficando mais próximo da ΔG da zeólita base. A estrutura com T-25-Pd tem um menor raio que Y e Cd, entretanto ainda indica uma ΔG com valores negativos, mais próximos da RUB-11-5A, demonstrando menor distorção do sítio T-25 ao substituir o silício.

Tabela 5: Comparação dos raios atômicos (covalentes) entre Si e metais dopantes (em Å)

Elemento	Símbolo	Raio (pm)	Raio (Å)	Diferença - Si (Å)
Silício	Si	111 ^a	1.11	0,00
Cobre	Cu	128 ^b	1.28	+0,27
Escândio	Sc	162 ^c	1.62	+0,51
Zinco	Zn	135 ^d	1.35	+0,24
Ítrio	Y	180 ^e	1.80	+0,69
Paládio	Pd	137 ^f	1.37	+0,28
Cádmio	Cd	161 ^g	1.61	+0,50
Ouro	Au	144 ^h	1.44	+0,33
Mercúrio	Hg	150 ⁱ	1.32	+0,21

Fonte: *a-* (Guo *et al.*, 2021), *b-* (Laws *et al.*, 2009), *c-* (Chuvil'deev *et al.*, 2025), *d-* (Wong; Foong; Chua, 2011), *e-* (Ivanov *et al.*, 2021), *f-* (Li *et al.*, 2023), *g-* (Elbashar *et al.*, 2018), *h-* (Sidhu; Halder; Rai, 2016), *i-* (Katok *et al.*, 2012)

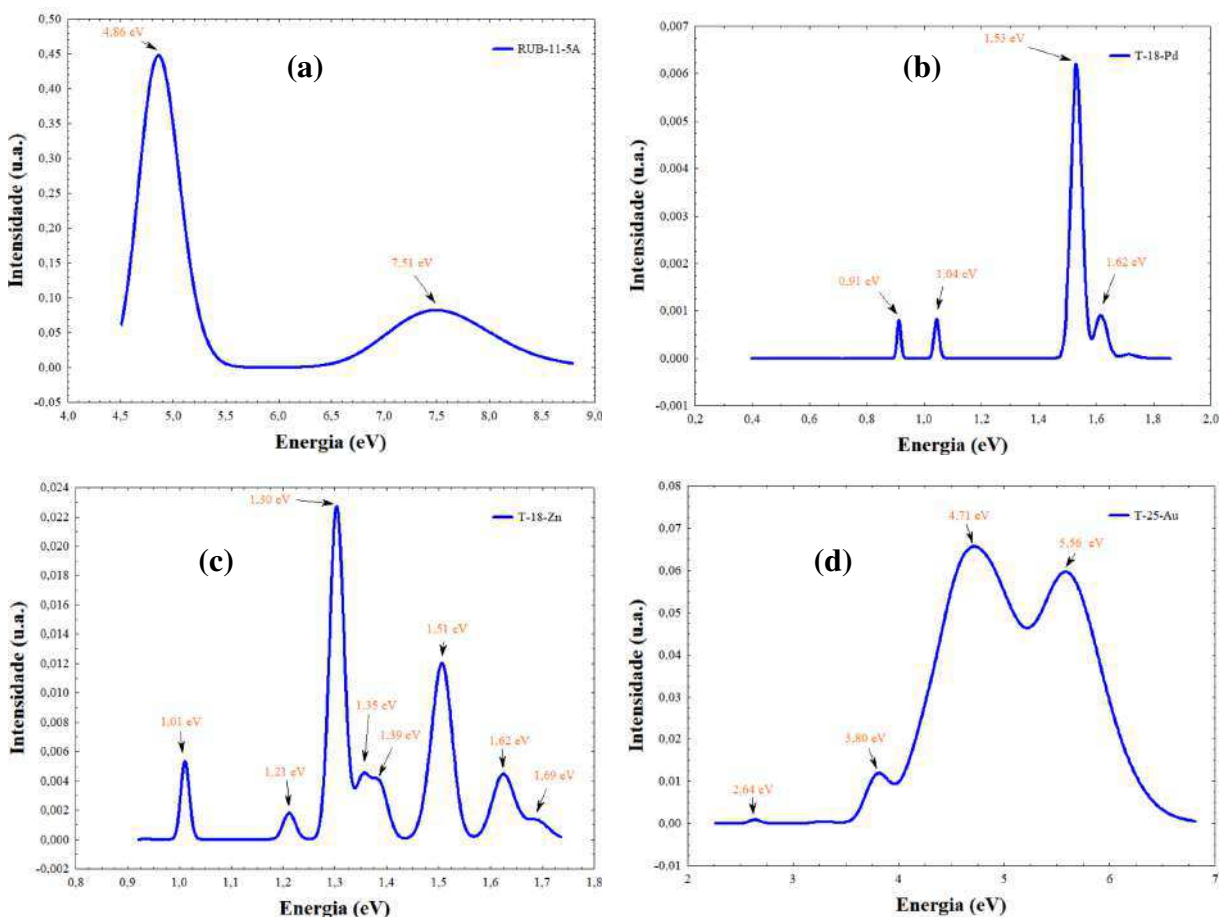
No último período dos metais de transição, tem um raio atômico consideravelmente grande. Entretanto, na substituição do silício, ele causa menos distorções pela sua forte interação com oxigênio, formando, no caso do ouro (Au), três ligações covalentes fortes, proporcionando uma ΔG de -1,3% a -2,7% em relação a RUB-11-A no sítio T-25, mostrando uma maior adaptação à estrutura. No mesmo caminho, a estrutura no T-25-Hg com a variação de -0,34% a -0,70%, mostrando ser o resultado mais próximo da zeólita de origem.

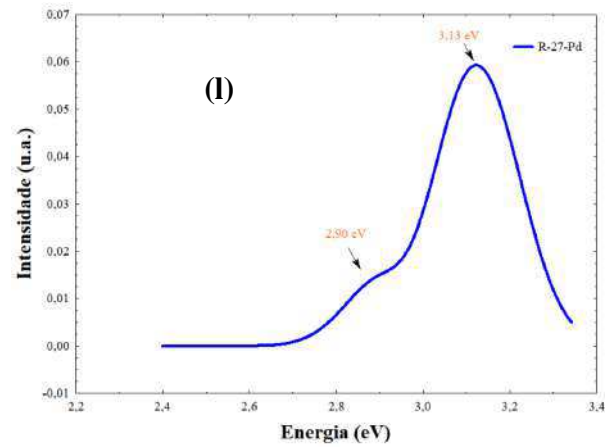
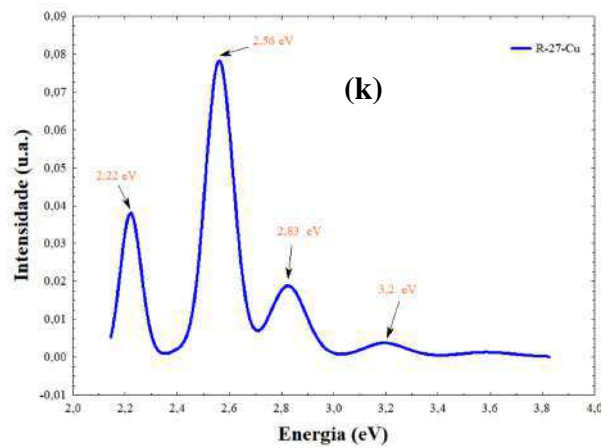
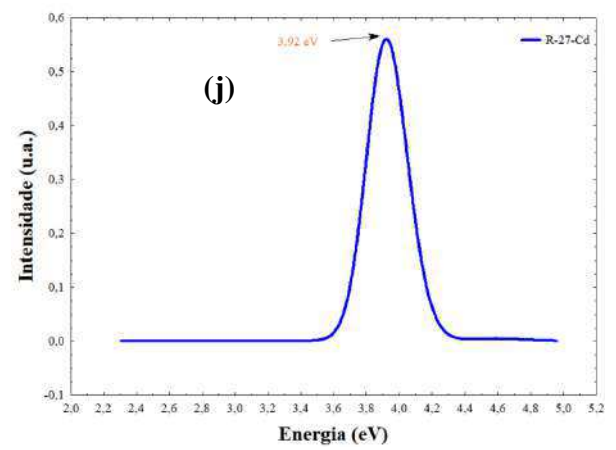
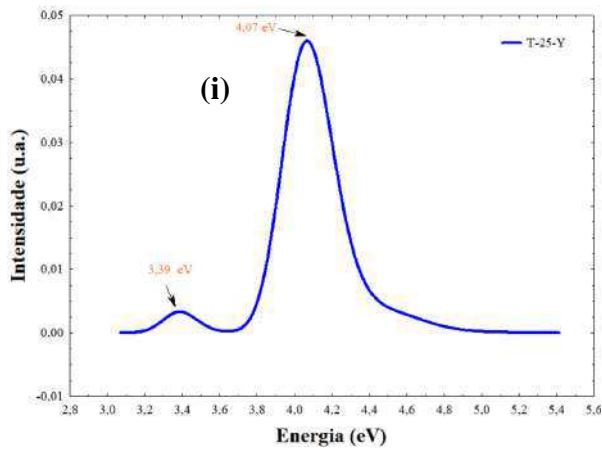
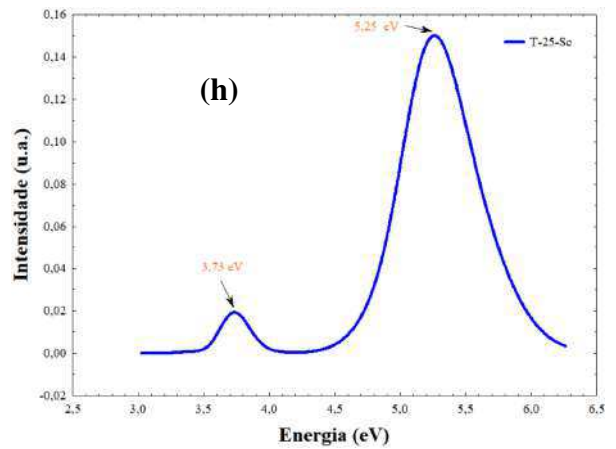
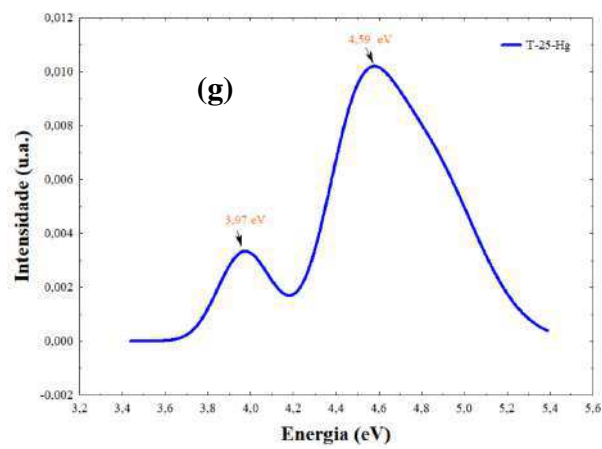
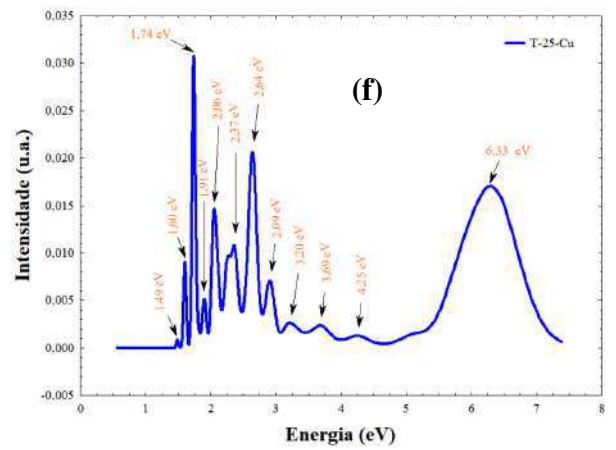
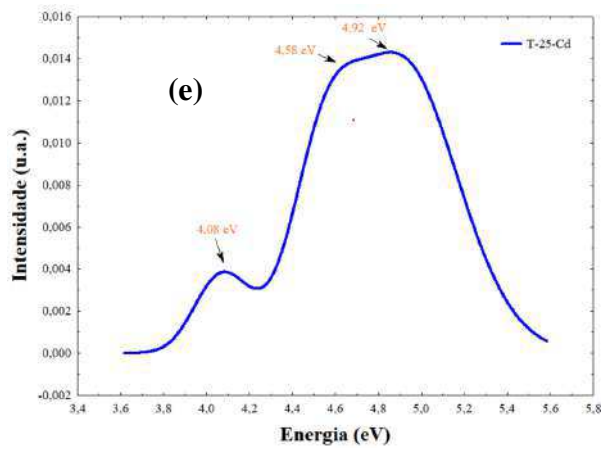
As estruturas ramificadas em R-27 foram analisadas, e observou-se que essas variantes requerem maior absorção de energia em comparação à própria RUB-11. As composições R-27-Hg e R-27-Au não foram possíveis de estabilizar, tendo em vista que a ramificação foi direta no silício, o que indica que o motivo de estabilizar no sítio T-25 são as ligações realizadas com os átomos de oxigênio. No caso da R-27-Y, pela sua massa atômica e fraca ligação na ramificação, não foi possível estabilizá-la na estrutura. Enfim, para ser possível estabilizar o átomo de metal de transição na estrutura zeolítica por substituição ou em ramificação, tende-se a levar em consideração a massa e raio atômico, além da interação com oxigênio, tendo em vista a eletropositividade do átomo de oxigênio.

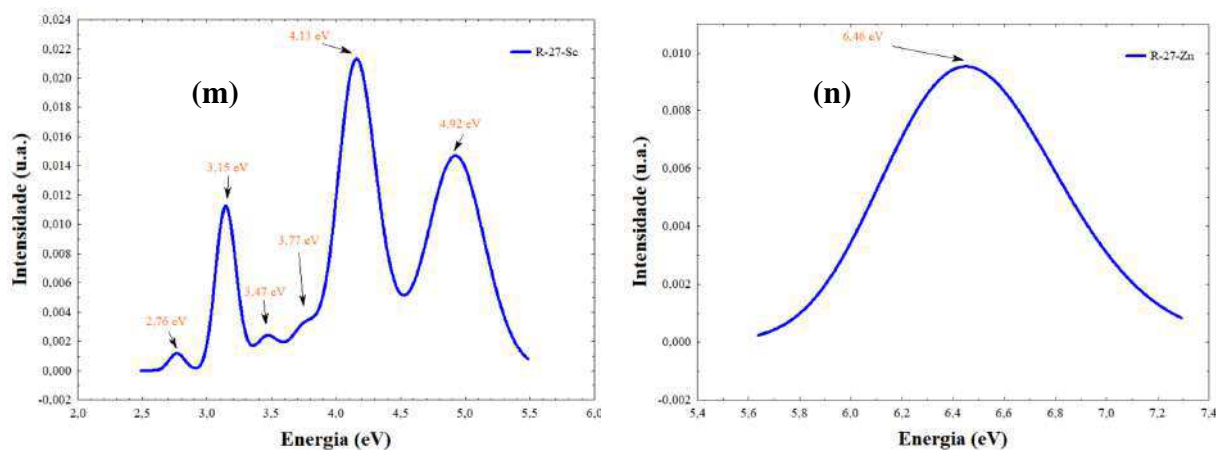
6.5 Absorção Óptica

A investigação das propriedades ópticas resulta em um estudo sobre o comportamento do material em interações com a luz, focando na determinação da energia dos picos de absorção. Logo, por esse motivo, compreender como o material se comporta na faixa da luz visível de 400 a 700 nm (aproximadamente 3,1 eV a 1,77 eV) (Wang *et al.*, 2022) é fundamental para analisar essas energias. Na Figura 22, na página seguinte, mostram-se resultados de 14 estruturas, sendo 13 variantes com a inserção de metal de transição.

Figura 22: Imagens dos picos de absorção de energia em eV, nas quais o nome da estrutura encontra-se no canto superior direito; o eixo y corresponde à intensidade (u.a.) e o eixo x à energia de absorção (eV). As subfiguras representam: (a) espectro de absorção óptica da estrutura RUB-11-5A; (b) espectro de absorção óptica da estrutura T-18-Pd; (c) espectro de absorção óptica da estrutura T-18-Zn; (d) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Au; (e) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Cd; (f) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Cu; (g) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Hg; (h) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Sc; (i) espectro de absorção óptica da estrutura T-25-Y; (j) espectro de absorção óptica da estrutura R-27-Cd; (k) espectro de absorção óptica da estrutura R-27-Cu; (l) espectro de absorção óptica da estrutura R-27-Pd; (m) espectro de absorção óptica da estrutura R-27-Sc; (n) espectro de absorção óptica da estrutura R-27-Zn.



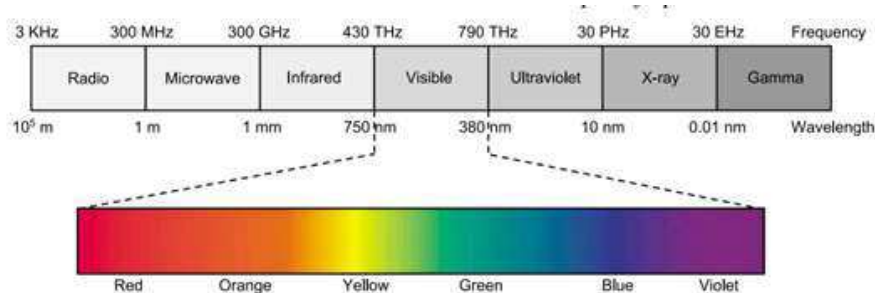




Fonte: Autor.

A análise dos resultados dos espectros de absorção presentes na Figura 22 apontou alterações consideráveis nas propriedades eletrônicas e ópticas em relação à estrutura zeolítica e suas variações com átomos de metais de transição. A molécula da zeólita RUB-11-5A apresentou um intervalo de energia em que se enquadra fora do espectro visível, uma vez que o primeiro pico de absorção tem a energia de 4,86 eV, o qual fica acima da faixa, pois, conforme Xu (2024), ondas de luz dentro do espectro visível se encontram entre 380 nm a 750 nm (1,65 eV a 3,26 eV), como apontado na Figura 23. Visto isto, logo o material é caracterizado como isolante e não reativo à luz visível, portanto transparente nessa faixa. Entretanto, com a inserção do metal à estrutura zeolítica, houve alterações, alterando drasticamente o intervalo de energia da maioria das variantes, consequentemente tornando a zeólita mais suscetível à luz visível.

Figura 23: Representação do espectro eletromagnético.



Fonte: Xu (2024).

O intervalo de energia apresentado nas estruturas T-25-Cu, T-18-Zn, T-25-Au, R-27-Cu, R-27-Pd e R-27-Sc indica faixa do espectro visível, uma vez que sugere que esses materiais com metais de transição absorvem a luz visível, demonstrando que são reativos, todavia eles reagem em ambientes com luz solar ou fontes de luz artificial, dispensando a necessidade de radiação ultravioleta. A estrutura com paládio na posição T-18 teve um resultado consideravelmente muito próximo do espectro visível, tendo o último pico de absorção com

1,62 eV, com comprimentos de onda de 765 nm, o que o habilita a ser ativado por luz de baixa energia, frequentemente encontrada na luz solar.

Ao selecionar os melhores resultados, podemos verificar na literatura a zeólita Mordenita conforme o estudo experimental de Lv *et al.* (2024). A modificação com íons de cobre Cu^{2+} , apesar de não ser um átomo de cobre inserido na posição tetraédrica ou em uma ramificação no *framework*, demonstrou duas faixas de absorção: a primeira entre 2,48 eV a 4,13 eV e a segunda entre 1,55 eV a 2,07 eV, semelhante às estruturas R-27-Cu e T-25-Cu, respectivamente. No mesmo estudo, pode-se observar que o ponto da inserção do íon é relevante para a estrutura, logo condiz com a diferença dos resultados das posições T e R. De modo geral, com estudos com íons de zinco, os resultados são fora da faixa de luz visível, sendo um exemplo disso a faixa de 4,25 eV a 5,04 eV encontrada no trabalho de Li *et al.* (2021). Além disso, o resultado da R-27-Zn também apontou uma familiaridade com a literatura com de Li *et al.* (2021). Entretanto, com a forte interação com oxigênio no sítio tetraédrico T-18, permitindo uma transição de transferência de carga, possibilitou a criação de pico de absorção no espectro visível com 1,69 eV.

A metodologia do estudo, que considerou tanto a posição tetraédrica quanto a ramificada para a dopagem, possibilitou a identificação de comportamentos singulares para os materiais analisados. Os sistemas com Au, Sc e Pd exibiram propriedades eletrônicas e estruturais específicas, evidenciando que a configuração geométrica do material desempenha um papel crucial na definição de suas características e estabilidade.

Os resultados da absorção óptica demonstram uma conexão direta com a estrutura eletrônica do sistema em análise. Nota-se que a diminuição do gap HOMO–LUMO está relacionada ao deslocamento dos picos de absorção para áreas de menor energia, o que indica uma maior facilidade para que as transições eletrônicas induzidas por fótons ocorram. Esse comportamento está de acordo com a teoria de que materiais com menor separação energética entre os orbitais de fronteira tendem a interagir mais com a radiação eletromagnética, uma característica comum em sistemas semicondutores.

A presença do dopante altera a distribuição eletrônica local, criando novos estados próximos ao HOMO ou ao LUMO. Isso intensifica a densidade de transições eletrônicas permitidas, resultando no aumento da intensidade e no alargamento dos picos de absorção observados. Assim, os espectros calculados confirmam que a alteração química do material induz a transição de um comportamento predominantemente isolante para um regime semicondutor do ponto de vista óptico. Isso evidencia a dopagem como uma estratégia eficaz para ajustar as propriedades ópticas do sistema (Fox, 2010; Junior; Rethwisch, 2020).

Em sistemas de suporte à vida, como o Sistema de Controle Ambiental e Suporte à Vida (ECLSS), os filtros são submetidos continuamente a fluxos gasosos contendo contaminantes como NH_3 , CO_2 , SO_2 , H_2O e produtos orgânicos voláteis. Nesse cenário, a absorção óptica do material exerce uma função importante ao sinalizar mudanças eletrônicas causadas pela adsorção dessas espécies químicas na superfície e nos poros da zeólita. A alteração do espectro

de absorção, especialmente nas regiões ultravioleta e visível, está relacionada à redistribuição de carga entre o adsorvato e a estrutura zeolítica, demonstrando a eficácia do material como meio de filtração.

A dopagem metálica da RUB-11 aumenta a densidade de estados eletrônicos acessíveis, diminui o gap eletrônico e intensifica as interações entre a zeólita e os gases contaminantes. Essa propriedade é especialmente vantajosa em filtros aeroespaciais, uma vez que melhora a afinidade química, aumenta a capacidade de retenção e otimiza o desempenho em ciclos consecutivos de adsorção e regeneração. Ademais, a resposta óptica do material pode servir como um indicador indireto do estado do filtro, possibilitando a inferência sobre sua saturação ou eficiência ao longo do período de operação.

A estabilidade dos picos de absorção observados nas 13 variações sugere que as estruturas derivadas da RUB-11 mantêm suas propriedades mesmo após modificações eletrônicas induzidas pela dopagem, reforçando sua viabilidade como componente ativo em sistemas de filtragem de ar. Assim, os resultados de absorção óptica corroboram o potencial das zeólitas dopadas como materiais multifuncionais, capazes de atuar simultaneamente como adsorventes eficientes e como elementos de monitoramento indireto do desempenho do sistema de filtragem.

6.6 Adsorção

O fenômeno físico-químico da adsorção envolve interações entre o adsorvato e o adsorvente, tendo em vista que pode ocorrer de duas formas: como adsorção física, baseada em interações fracas, como forças de Van der Waals, ou pela adsorção química, que leva à formação de ligação entre as espécies (Arvelos, 2017). Na Tabela 6, estão contidos os resultados das energias de adsorção entre a superfície da zeólita RUB-11-5A e também das derivadas com metais de transição, na posição tetraédrica, tendo como adsorvente moléculas polares de H₂O, NH₃ e SO₂ e as moléculas apolares CO₂, CH₄ e Cl₂. Ainda pela mesma Tabela 6, pode ser analisado o comportamento das estruturas dopadas por substituições tetraédricas, pela ordem do número atômico do metal de transição do bloco d da tabela periódica, em seguida os resultados de adsorção das ramificações na Tabela 7.

Tabela 6: Energia de adsorção em *kcal/mol* da RUB-11-5A e suas derivadas, em posição tetraédrica (T).

Gás	RUB-11-5A	T-25-Sc	T-25-CU	T-18-Zn	T-25-Y	T-18-Pd	T-25-Cd	T-25-Au	T-25-Hg
CO ₂	-1,150	-0,629	-0,941	-0,554	-0,806	-3,346	-0,751	-1,738	-0,343
CH ₄	-1,603	-1,445	-1,691	-1,647	-3,357	-3,736	-2,403	-1,422	-1,891
Cl ₂	-2,189	-1,442	-2,215	-3,737	-4,987	-10,188	-1,509	-2,489	-1,810
H ₂ O	-3,246	-0,353	-4,478	-3,357	-3,037	-8,744	-7,852	-2,834	-5,107
NH ₃	-4,346	15,507	-8,544	-14,296	-3,832	-18,143	-17,406	-4,402	-11,399
SO ₂	-0,066	19,476	-0,863	-1,576	-0,480	-4,049	-0,680	-0,883	-0,030

Fonte: Aatoria, 2026.

Tabela 7: Energia de adsorção da RUB-11-5A e suas derivadas, com metais ramificados (R) em *kcal/mol*.

Gás	RUB-11-5A	R-27-Sc	R-27-Cu	R-27-Zn	R-27-Pd	R-27-Cd
CO_2	-1,150	-0,629	0,000	-1,755	-5,023	-0,533
CH_4	-1,603	-1,445	-1,361	-1,630	-4,538	-0,123
Cl_2	-2,189	-1,442	-17,058	-1,778	-11,264	-5,417
H_2O	-3,246	-0,353	-3,975	-6,097	-9,234	-3,313
NH_3	-4,346	15,507	-16,045	-12,123	-16,322	-5,796
SO_2	-0,066	19,476	-10,752	-0,420	-14,607	0,000

Fonte: Aatoria, 2026.

A energia de adsorção do dióxido de carbono (CO_2) na superfície da zeólita indica a ocorrência de um processo de adsorção física, uma vez que esse tipo de interação é tipicamente caracterizado por energias negativas inferiores a 19,12 kcal/mol (80 kJ/mol), conforme discutido por Mudoi, Sharma e Khichi (2022). Na Tabela 6, observam-se valores compatíveis com esse regime de interação, sendo que a zeólita RUB-11 apresentou energias de adsorção de CO_2 variando entre 0,343 e 3,347 kcal/mol. Resultados semelhantes são amplamente reportados na literatura, especialmente para zeólitas puramente silicosas, cujos valores característicos de adsorção física situam-se entre aproximadamente 0,96 e 1,43 kcal/mol (4 a 6 kJ/mol). Como exemplo, Bahmanzadegan e Ghaemi (2024) relataram uma energia de adsorção de 1,15 kcal/mol para o CO_2 na zeólita Y (ZTC). De forma análoga, para o sistema T-25-Sc, obteve-se computacionalmente uma energia de adsorção de 1,26 kcal/mol.

Entretanto, não foram identificados na literatura dados específicos referentes à energia de adsorção de CO_2 em zeólitas dopadas com escândio. Diante dessa limitação, adotou-se como referência a adsorção de CO_2 em óxido de zinco (ZnO), material que apresenta propriedades superficiais semelhantes. Para esse sistema, a literatura reporta uma energia de adsorção em torno de 0,33 kcal/mol (Tang; Luo, 2013), o que possibilita uma comparação qualitativa adequada entre os materiais analisados.

De modo geral, a zeólita RUB-11 com 5 anéis, com alterações metálicas na adsorção de CO_2 , indicou aumento de energia na posição tetraédrica somente com três metais, nas estruturas T-25-Sc, T-18-Pd, T-25-Au, uma vez que escândio (Sc) se comporta como um forte ácido de Lewis, pois possui orbitais d vazios acessíveis, o que ajuda na melhor interação com moléculas que possuem átomos de oxigênio (Fukuzumi; Ohkubo, 2000). Entretanto, a dopagem com paládio (Pd) se destaca, na posição R, pois se encontra na faixa de adsorção do CO_2 . O gás metano CH_4 obteve melhor desempenho na ramificação R-27-Pd, com resultado de -4,538 kcal/mol, sendo considerada uma adsorção física, semelhante à encontrada no estudo de Montejo-Valencia *et al.* (2017), que aponta um resultado de adsorção de -4,59 kcal/mol do gás metano na superfície da Be-MFI, tendo em vista a modificação dessa zeólita com um átomo de berílio (Be), que mostra um resultado aproximado da modificação com átomo de paládio. As estruturas com melhor adsorção demonstraram a eficiência da inserção dos átomos de paládio, cobre ou escândio. Tendo em vista isso, pode-se observar que a adsorção do gás cloro Cl_2 chega ao valor máximo de adsorção na Tabela 7 com -17,058 kcal/mol na R-27-Cu. Em relação à

filtragem de água, pelo processo de adsorção, podemos verificar um resultado consistente com a ramificação em R-27-Pd de $-9,234 \text{ kcal/mol}$ com valores próximos do cluster de alumínio, que varia entre $-7,9$ e $-9,5 \text{ kcal/mol}$ encontrado no artigo de Moc (2016).

Os resultados de adsorção para a amônia (NH_3) indicaram que a dopagem foi mais eficiente na zeólita RUB-11, pois dez estruturas apresentaram interações mais fortes. Observou-se que a ramificação com cádmio resultou em uma energia de adsorção próxima à quimissorção, com valor de $17,406 \text{ kcal/mol}$. Em contrapartida, o melhor resultado desta pesquisa foi obtido na adsorção de dióxido de enxofre (SO_2) pela estrutura T e R dopada com escândio, que apresentou uma energia de quimissorção de $19,426 \text{ kcal/mol}$. Nos estudos com estruturas zeolíticas puras, é possível encontrar valores de adsorção de SO_2 inferiores a $12,40 \text{ kcal/mol}$, como no caso da Zeólita 13X (Kopaç, 1999).

A investigação conduzida com adsorção obtida neste estudo sugere que as interações mais fortes foram observadas com moléculas polares, como SO_2 e NH_3 , em comparação com as outras espécies adsorvidas. Esse comportamento está ligado à existência de um momento dipolar permanente nessas moléculas, o que intensifica as interações eletrostáticas com os sítios ativos da estrutura zeolítica.

A zeólita RUB-11, particularmente em suas variantes dopadas com metais de transição, exibe uma distribuição de carga irregular e campos elétricos locais amplificados, que interagem de forma mais eficiente com moléculas polares. Como resultado, SO_2 e NH_3 apresentam maior capacidade de adsorção e maior estabilidade do adsorbato no interior dos poros em comparação com as outras moléculas analisadas, cujas interações são principalmente controladas por forças de van der Waals ou, no caso de espécies apolares, por interações quadrupolares mais fracas.

Esse resultado é especialmente importante para sistemas de filtragem de ar aeroespacial, pois contaminantes polares como NH_3 e SO_2 têm alta reatividade química e potencial tóxico, mesmo em concentrações baixas. A maior afinidade do material por essas espécies sugere que a zeólita analisada pode desempenhar um papel seletivo e eficaz na remoção prioritária desses contaminantes, auxiliando na preservação da qualidade do ar em ambientes fechados, como cabines de aeronaves e espaçonaves.

7. CONCLUSÃO

Este estudo teve como objetivo examinar, utilizando métodos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), as características estruturais, eletrônicas, termodinâmicas, ópticas e de adsorção da zeólita RUB-11 dopada com metais de transição, a fim de avaliar sua viabilidade para uso no setor aeroespacial. As análises realizadas possibilitaram a obtenção de resultados sólidos que cumprem os objetivos estabelecidos e auxiliam na compreensão do comportamento físico-químico dessas estruturas alteradas.

No que remete às propriedades termodinâmicas, a análise da energia livre de Gibbs revela um resultado que favorece as estruturas com escândio (T-25-Sc e R-27-Sc), pois demonstrou valores mais negativos em comparação à estrutura base RUB-11, sendo notório que isso sugere que as variações dopadas são mais espontâneas e termodinamicamente mais estáveis, ou seja, o metal inserido alterou as características da zeólita de origem. Além desse resultado, na posição tetraédrica T, obtive uma maior liberação de energia utilizável, não somente com escândio (Sc); o cobre (Cu) na posição T teve uma variação com percentuais entre $-4,0\%$ e $-2,5\%$. Tais resultados, indicam o sucesso da dopagem e aprimoramento da estrutura zeolítica.

O estudo para aplicação da adsorção das estruturas dopadas, por sua vez, foi analisado como um fenômeno físico-químico que envolve a interação entre um adsorvato e um adsorvente, no qual idealiza a utilização da zeólita RUB-11 em filtro de controle ambiental, já que o material atende aos requisitos específicos para ambientes desse segmento. A análise da adsorção das moléculas dos gases testados, água (H_2O), amônia (NH_3), dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e cloro (Cl_2), indicou que todos apresentaram adsorção. Contudo, a amônia (NH_3) e o dióxido de enxofre (SO_2) apresentaram os resultados mais favoráveis entre as 13 variações com metais. Acrescenta-se que as melhores estruturas para NH_3 foram R-27-Pd e T-18-Pd, e para SO_2 foram T-25-Sc e R-27-Sc.

No que se refere às propriedades de adsorção, os resultados confirmaram que todas as estruturas analisadas foram capazes de adsorver os gases examinados. Dentre eles, a amônia e o dióxido de enxofre apresentaram os valores mais favoráveis de energia de adsorção, sugerindo que as zeólitas dopadas podem ser usadas em sistemas de controle ambiental. Essa característica é especialmente importante para aplicações em ambientes aeroespaciais fechados, como cabines de aviões e espaçonaves, onde o controle de contaminantes é fundamental para a segurança e o conforto dos tripulantes.

Enfim, os picos de absorção da energia óptica apontam alterações significativas, uma vez que, no estado natural de origem da zeólita RUB-11, apresentou seu primeiro pico em 4,86 eV, fora da faixa do espectro visível (1,65 a 3,26 eV), tendo como característica de um material isolante e transparente a luz visível. Contudo, como evidenciado na figura 22, a dopagem com metais de transição proporcionou um deslocamento dos picos de energia óptica, criando variações dentro do espectro eletromagnético. Em destaque, as estruturas T-25-Cu, T-18-Zn, T-25-Au, R-27-Cu, R-27-Pd e R-27-Sc absorveram entre 2,0 e 3,2 eV, sendo um indicativo de sensibilidade óptica no espectro de luz visível. Ainda em questão, o T-18-Pd indicou um pico em

1,62 eV (765 nm), próximo ao infravermelho, indicando que a ativação pode ser viável mesmo em condições de baixa energia.

De forma geral, os resultados indicam que a dopagem da zeólita RUB-11 com metais de transição é uma abordagem eficiente para ajustar suas características físico-químicas, aumentando seu uso potencial no setor aeroespacial. Como direções futuras, sugere-se expandir as pesquisas cinéticas de adsorção, analisar a seletividade em sistemas multicomponentes e examinar o desempenho dessas estruturas em condições operacionais mais próximas do ambiente experimental, a fim de solidificar sua utilização em filtros e sensores avançados.

Referências Bibliográficas

- ALENCAR, Soraya Lira. Sínteses das zeólitas zsm-12: avaliação de parâmetros e seus efeitos na cristalização. Universidade Federal de Alagoas, 2017. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/2122>>.
- ARVELOS, Sarah. **Modelagem termodinâmica da adsorção de gases: um estudo teórico-computacional sobre sistemas não-ideais**. Tese (Doutorado), 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/21526>>.
- ATKINS, PW; PAULA, J de. Físico-química, vol. 2. **Editora LTC: Rio de Janeiro**, 2018.
- BAERLOCHER, Ch; MCCUSKER, Lynne B; OLSON, David H. **Atlas of zeolite framework types**. [S.l.]: Elsevier, 2007.
- BAHMANZADEGAN, Fatemeh; GHAEMI, Ahad. Modification and functionalization of zeolites to improve the efficiency of co2 adsorption: A review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, Elsevier, v. 9, p. 100564, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100564>>.
- BERRES, Axel; NIEMEYER, Philipp; MILOW, Barbara. A cabin CO_2 adsorption system for a novel medium-range aircraft concept. In: 2020 INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SYSTEMS. 2020. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/2346/86485>>.
- BROACH, Robert W *et al.* Zeolites. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley Online Library, 2000. Disponível em: <<https://www.academia.edu/download/59849540/broach201220190624-105175-1kuzh5c.pdf>>.
- CAPELLE, Klaus. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian journal of physics**, SciELO Brasil, v. 36, p. 1318–1343, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0103-97332006000700035>>.
- CHANG, Raymond; GOLDSBY, Kenneth A. **Chemistry**. [S.l.]: AMGH Editora, 2015.
- CHUVIL'DEEV, VN *et al.* Superplasticity of ultrafine-grained al–6% mg–0.12% sc–0.10% zr alloys with 0.10% yb, er, and hf additions. **Inorganic Materials: Applied Research**, Springer, v. 16, n. 2, p. 417–428, 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/S207511332470182X>>.
- COSTA, Helson Moreira da; RAMOS, Valéria Dutra. Vulcanização com sulfenamidas e composto modelo—uma interpretação através da modelagem molecular vulcanization with sulfenamides and model compound—an interpretation through molecular modeling. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 12, p. 114276–114299, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.34117/bjdv7n12-283>>.
- DELLEY, B. Time dependent density functional theory withdmol3. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 22, n. 38, p. 384208, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/38/384208>>.
- DENNINGTON, Roy; KEITH, Todd A.; MILLAM, John M. **GaussView Version 6**. 2019. Semichem Inc. Shawnee Mission KS.
- DEVILLE, Henri Étienne Sainte-Claire. Henri étienne sainte-claire deville: A physician turned metallurgist. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1361/10599490418271>>.

ELBASHAR, YH *et al.* Optical spectroscopic analysis of sodium zinc phosphate glass doped cadmium oxide used for laser window protection. **Annals of the University of Craiova, Physics, Physics AUC**, v. 28, p. 57–72, 2018. Disponível em: <http://cis01.central.ucv.ro/pauc/vol/2018_28/8_2018.pdf>.

FELIX, João Paulo Cerqueira. **Adsorção Molecular em Subnanoclusters de Metais de Transição: Um Estudo via Teoria do Funcional da Densidade**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, 2024. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/pgfisica/files/2024/11/Dissertacao_TIAGO_AZEVEDO_BRAGA.pdf>.

FERREIRA, Celeste; ARROIO, Agnaldo; REZENDE, Daisy de Brito. Uso de modelagem molecular no estudo dos conceitos de nucleofilicidade e basicidade. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 34, p. 1661–1665, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000900030>>.

FOX, Mark. **Optical properties of solids**. [S.l.]: Oxford university press, 2010. v. 3.

FRISCH, A. gaussian 09w reference. **Wallingford, Usa, 25p**, v. 470, 2009.

FUKUI, Kenichi. The role of frontier orbitals in chemical reactions (nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition in English**, Wiley Online Library, v. 21, n. 11, p. 801–809, 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.198208013>>.

FUKUZUMI, Shunichi; OHKUBO, Kei. Quantitative evaluation of lewis acidity of metal ions derived from the g values of esr spectra of superoxide: metal ion complexes in relation to the promoting effects in electron transfer reactions. **Chemistry—A European Journal**, Wiley Online Library, v. 6, n. 24, p. 4532–4535, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20001215\)6:24<4532::AID-CHEM4532>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20001215)6:24<4532::AID-CHEM4532>3.0.CO;2-9)>.

GRIFFITHS, David Jeffrey; FREITAS, Lara. **Mecânica quântica**. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2011.

GROSSKREUZ, Isabel *et al.* Synthesis and real structure of rub-11, a novel high-density silica zeolite based on magadiite layers. **New Journal of Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 48, n. 9, p. 4030–4042, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D3NJ03424K>>.

GUISNET, Michel; GILSON, J-P. Introduction to zeolite science and technology. In: **Zeolites for cleaner technologies**. World Scientific, 2002. p. 1–28. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/9781860949555_0001>.

GUO, Yonghong *et al.* Catalytic asymmetric synthesis of silicon-stereogenic dihydrodibenzosilines: Silicon central-to-axial chirality relay. **Angewandte Chemie**, Wiley Online Library, v. 133, n. 25, p. 14006–14010, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ange.202103748>>.

HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>>.

IVANOV, Igor A *et al.* Study of the effect of γ2o3 doping on the resistance to radiation damage of ceo2 microparticles under irradiation with heavy xe22+ ions. **Crystals**, MDPI, v. 11, n. 12, p. 1459, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/cryst11121459>>.

IZA, International Zeolite Association. **Database of Zeolite Structures**. 2025. Accessed: 2025-07-19. Disponível em: <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php>.

JENSEN, Frank. **Introduction to computational chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2017.

JUNIOR, William D Callister; RETHWISCH, David G. **Materials science and engineering: an introduction**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2020.

KATOK, Kseniia V *et al.* Hyperstoichiometric interaction between silver and mercury at the nanoscale. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 51, n. 11, p. 2632–2635, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201106776>>.

Kieron Burke. **The Abc of Dft**. [S.l.]: Department of Chemistry, University of California, 2007.

KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>>.

KOPAÇ, Türkan. Non-isobaric adsorption analysis of so₂ on molecular sieve 13x and activated carbon by dynamic technique. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Elsevier, v. 38, n. 1, p. 45–53, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(98\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(98)00069-5)>.

LAETER, John R De *et al.* Atomic weights of the elements. review 2000 (iupac technical report). **Pure and applied chemistry**, De Gruyter, v. 75, n. 6, p. 683–800, 2003. Disponível em: <<https://publications.iupac.org/pac/2003/pdf/7506x0683.pdf>>.

LAITHARTH, Bernardo Luis Maito; PÉREZ, Carlos Ariel Samudio; GIACOMELLI, Alisson Cristian. **Equações de Schrödinger: Um estudo introdutório de mecânica quântica para átomos hidrogenóides**. First. [S.l.]: EDIUPF, 2023. Modo de acesso gratuito: <https://educapes.capes.gov.br>.

LAWS, Kevin J *et al.* Synthesis of copper-based bulk metallic glasses in the ternary cu–mg–ca system. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 486, n. 1-2, p. L27–L29, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.205>>.

LI, Hongji *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of hierarchical zn-zsm-5 structures. **Catalysts**, MDPI, v. 11, n. 7, p. 797, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/catal11070797>>.

LI, Ze *et al.* Assembly of trimetallic palladium-silver-copper nanosheets for efficient c₂ alcohol electrooxidation. **Science China Materials**, Springer, v. 66, n. 1, p. 150–159, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40843-022-2104-4>>.

LUZ, Adão Benvindo da. Zeólitas: propriedades e usos industriais. CETEM, 1994.

LV, Huan *et al.* Plasma-catalytic direct oxidation of methane to methanol over cu-mor: Revealing the zeolite-confined cu²⁺ active sites. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 496, p. 154337, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154337>>.

MACIEL, Wellington da Conceição Lobato Nascimento; Natanael Sousa Sousa; Jayne dos Santos Martins; Adeilton Pereira. Estudo a nível dft do b₁₂n₁₂ puro e modificado com y para adsorçãO do gÁs hidrogÊNio. In: CBQ (Ed.). **63º Congresso Brasileiro de Química**. [s.n.], 2024. Disponível em: <<https://www.abq.org.br/cbq/2024/trabalhos/9/A9T25584-1724088744.pdf>>.

MELO, Ailson Tavares de. Cálculos das propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas da ferrita multiferróica hexagonal LuFeO_3 e sua avaliação como material com potencial fotoferroico. Pós-Graduação em Física, 2022. Disponível em: <<https://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/17048>>.

MITEVA, Adelina; STOYANOVA, Valeria. Zeolites application in terrestrial and space industry—a review. **Aerospace Research in Bulgaria**, v. 32, p. 209–223, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3897/arb.v32.e17>>.

MOC, Jerzy. Adsorption, dissociation, and dehydrogenation of water monomer and water dimer on the smallest 3d aluminum particle. the o–h dissociation barrier disappears for the dimer. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 120, n. 43, p. 8725–8737, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b08278>>.

MONJE, Oscar *et al.* Analytical methods and testbeds for characterizing adsorbents and catalysts for atmosphere revitalization of crewed spacecraft. 2021. Disponível em: <<https://ntrs.nasa.gov/citations/20210026041>>.

MONTEJO-VALENCIA, Brian D *et al.* Density functional theory (dft) study to unravel the catalytic properties of m-exchanged mfi, (m= be, co, cu, mg, mn, zn) for the conversion of methane and carbon dioxide to acetic acid. **ACS Catalysis**, ACS Publications, v. 7, n. 10, p. 6719–6728, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00844>>.

MUDOI, Manash Protim; SHARMA, Pushpa; KHICHI, Abhimanyu Singh. A review of gas adsorption on shale and the influencing factors of CH_4 and CO_2 adsorption. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Elsevier, v. 217, p. 110897, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110897>>.

OPPENHEIMER, MBJR. Zur quantentheorie der molekeln [on the quantum theory of molecules]. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>>.

PARR, Robert Ghormley; YANG, Weitao. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 106, n. 14, p. 4049–4050, 1984. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00326a036>>.

PARR, Robert Ghormley; YANG, Weitao. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Oxford University Press: New York, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-9027-2_2>.

PAULI, Wolfgang. Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren. **Zeitschrift für Physik**, Springer Science and Business Media LLC, v. 31, n. 1, p. 765–783, 1925. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02980631>>.

PEARSON, Ralph G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. **Inorganic chemistry**, ACS Publications, v. 27, n. 4, p. 734–740, 1988. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic00277a030>>.

PEREIRA, Douglas Henrique *et al.* Novas perspectivas sobre o papel dos orbitais moleculares de fronteira no estudo da reatividade química: uma revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 2, p. 425–453, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20160032>>.

PETER, Atkins; JONES, Loretta. **Princípios de Química-Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. 7ª Edição.** [S.l.]: Bookman, 2018.

REINA, Nestor Javier Fajardo. Structural, electronic and mechanical properties of two-dimensional silica SiO_2 . Universidade Federal de Minas Gerais, 2023. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/items/4c957fd2-54e6-4f16-a1f7-bd4a5dd3823d>>.

REIS, Martina Costa; BASSI, Adalberto Bono Maurizio Sacchi. A segunda lei da termodinâmica. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 35, p. 1057–1061, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500035>>.

REZVAN, Vahideh Hadigheh. Molecular structure, homo–lumo, and nlo studies of some quinoxaline 1, 4-dioxide derivatives: Computational (hf and dft) analysis. **Results in Chemistry**, Elsevier, v. 7, p. 101437, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101437>>.

RUNGE, Erich; GROSS, Eberhard KU. Density-functional theory for time-dependent systems. **Physical review letters**, APS, v. 52, n. 12, p. 997, 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>>.

SCHWERDTFEGGER, Peter. Relativistic effects in properties of gold. **Heteroatom Chemistry: An International Journal of Main Group Elements**, Wiley Online Library, v. 13, n. 6, p. 578–584, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/hc.10093>>.

SHERIF, Dina El; KNOX, James C. **International space station carbon dioxide removal assembly (ISS CDRA) concepts and advancements.** [S.l.], 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.4271/2005-01-2892>>.

SHI, Yuming; WASSERMAN, Adam. Inverse kohn–sham density functional theory: progress and challenges. **The journal of physical chemistry letters**, ACS Publications, v. 12, n. 22, p. 5308–5318, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c00752>>.

SHIEH, Jia-Min *et al.* Broadband anti-reflective structure with mesoporous silica of low refractive index in si solar panels. In: **2008 8th IEEE Conference on Nanotechnology.** [s.n.], 2008. p. 63–66. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/4617008/>>.

SIDHU, Lovepreet Singh; HALDER, Antarip; RAI, Sandhya. Dopant induced modulation in the structure and electronic properties of au 10 cluster. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 90, p. 87115–87123, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C6RA20808H>>.

SILVA, Adilson Luis Pereira. Teoria do funcional da densidade aplicada ao estudo da interação entre nanogaiolas b_{12} n_{12} puras e dopadas com cobre e níquel com os gases tóxicos CO e CNCl . Universidade Federal do Maranhão, 2023. Disponível em: <<https://tedebc.ufma.br/jspui/handle/tede/5253>>.

SILVESTRE, Álvaro Henrique de Oliveira; VIEIRA, Eros Barreto; BARRETO, Letícia Silva. Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc). **Bolsista de Valor**, v. 2, p. 63–76, 2012. Disponível em: <<https://editoraessentia.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/view/2396>>.

SINGH, Manoj Kumar; SINGH, Bharat Raj. Analyze the relationship between the frequency and energy of photon. **SOURCES OF PLANET ENERGY, ENVIRONMENTAL**

DISASTER SCIENCE CLIMATE JUSTICE AND EQUITY, p. 58, 2024. Disponível em: <<http://brsinghindia.com/books/book-speeds2024lulu.pdf#page=77>>.

STEWART, James JP. Mopac manual. **Constraints**, v. 3, p. 2, 1993.

SUÁREZ, Eduardo Díaz. **Simulações computacionais de moléculas com aplicações em biociências**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.usp.br/item/002731503>>.

TANG, Qian-Lin; LUO, Qing-Hong. Adsorption of CO_2 at ZnO: a surface structure effect from DFT+U calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 117, n. 44, p. 22954–22966, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp407970a>>.

TAŞĞIN, Baran *et al.* Hydrogen storage in zeolites: A mini review of structural and chemical influences on adsorption performance. **Green Energy and Fuel Research**, p. 48–63, 2025. Disponível em: <<https://media.sciltp.com/articles/2504000495/2504000495.pdf>>.

VIEILLARD, Philippe. A predictive model for the entropies and heat capacities of zeolites. **European Journal of Mineralogy**, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Science Publishers, v. 22, n. 6, p. 823–836, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2026>>.

WANG, Xuemei *et al.* Visible (400-to 700-nm) chirped-grating-coupled waveguide spectrometer. **Optics Express**, Optica Publishing Group, v. 30, n. 14, p. 25050–25060, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1364/OE.462781>>.

WAY, J Thomas. **On the power of soils to absorb manure**. [S.l.: s.n.], 1850.

WONG, H; FOONG, YM; CHUA, DHC. Improving the conductivity of diamond-like carbon films with zinc doping and its material properties. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 257, n. 22, p. 9616–9620, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.082>>.

XU, Chentao. Research and application of visible light communication technology. **Highlights in Science, Engineering and Technology MCEE**, v. 97, p. 118, 2024.

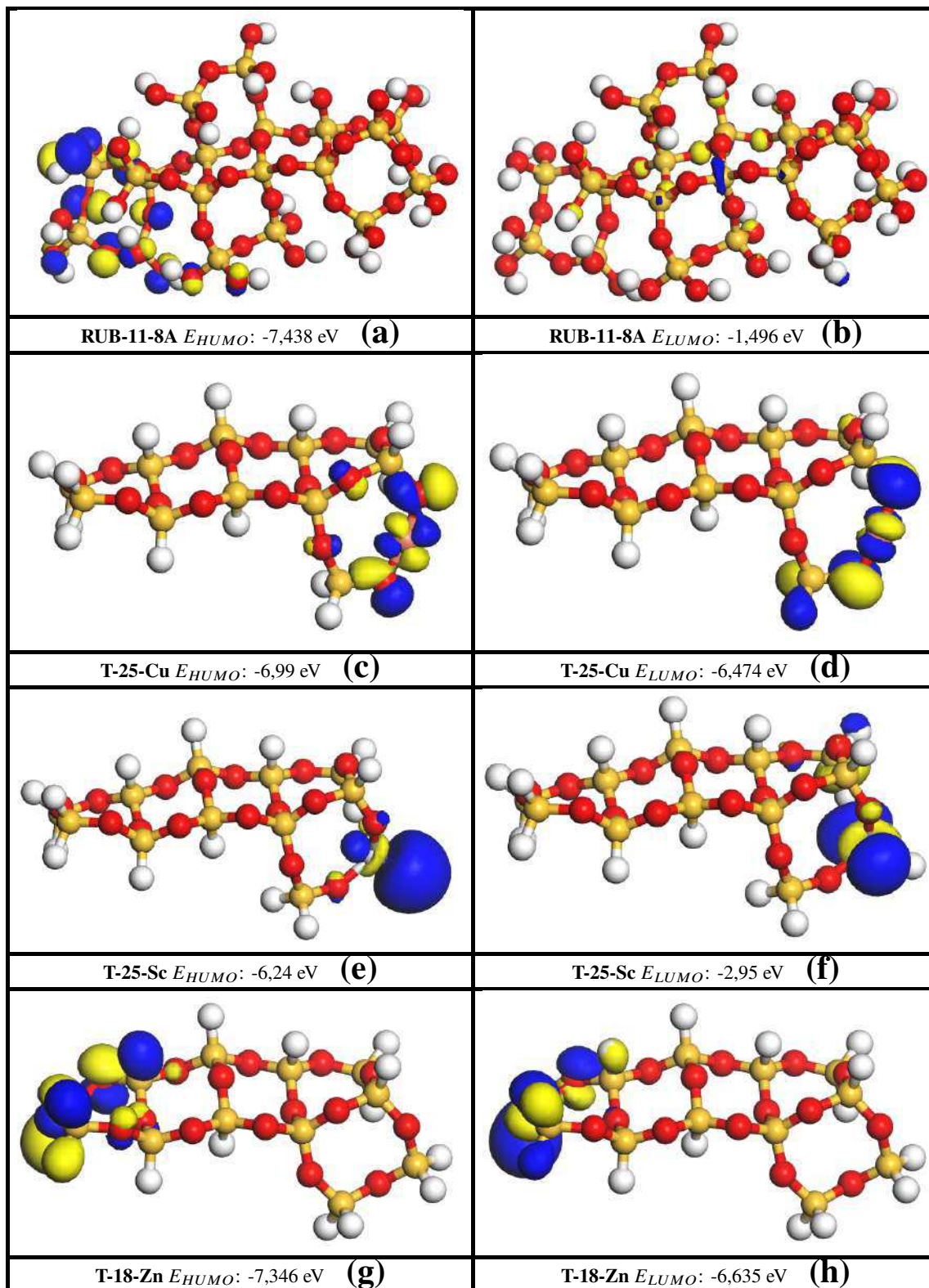
XU, Ruren *et al.* **Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure**. John Wiley & Sons, 2009. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/4220/530e38841f75c7da573a1e817315e662ecdf.pdf>>.

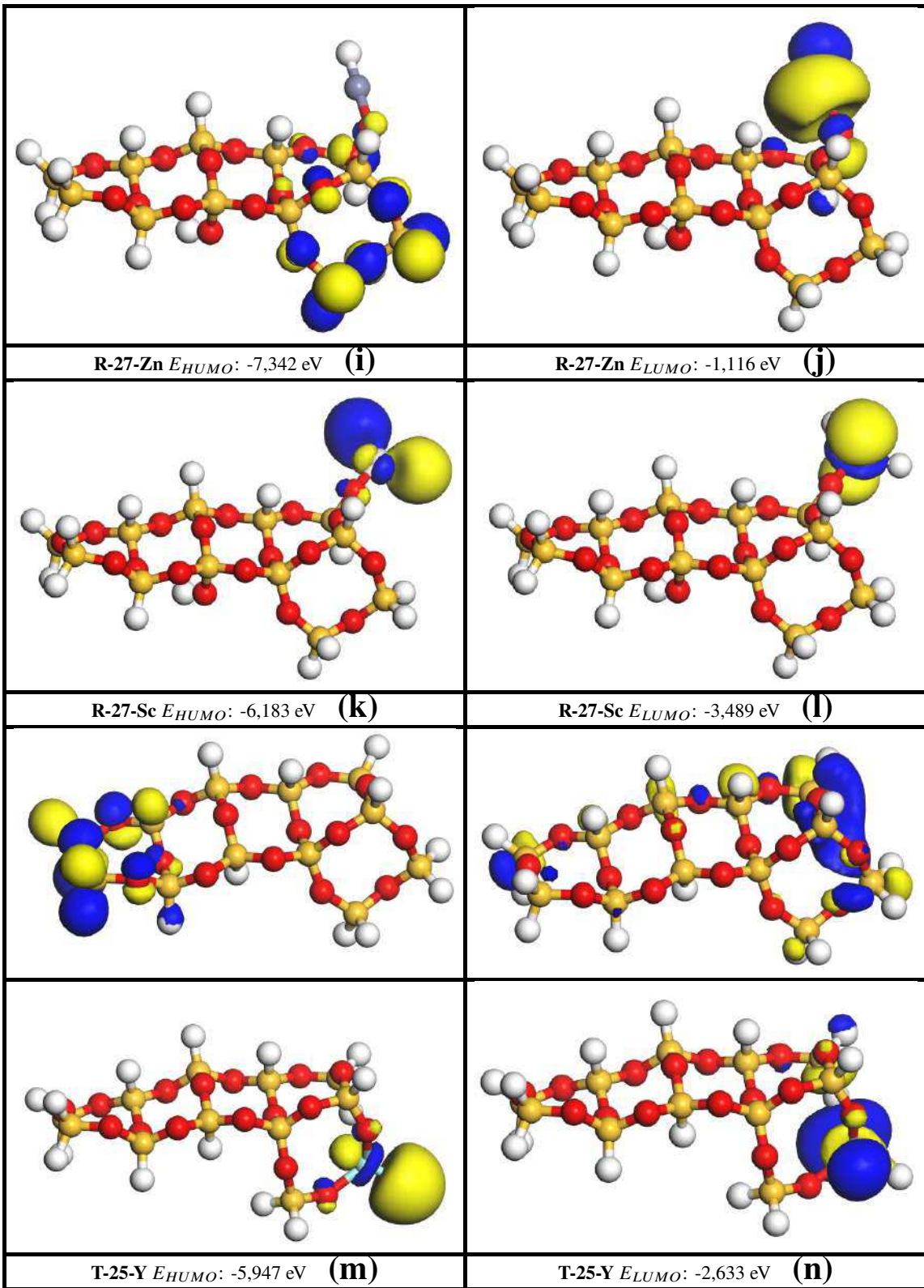
YANG, Xiduan *et al.* Competitive adsorption of moisture and SO_2 for carbon dioxide capture by zeolites Fau-13X and LTA-5A. **Processes**, MDPI, v. 12, n. 8, p. 1547, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/pr12081547>>.

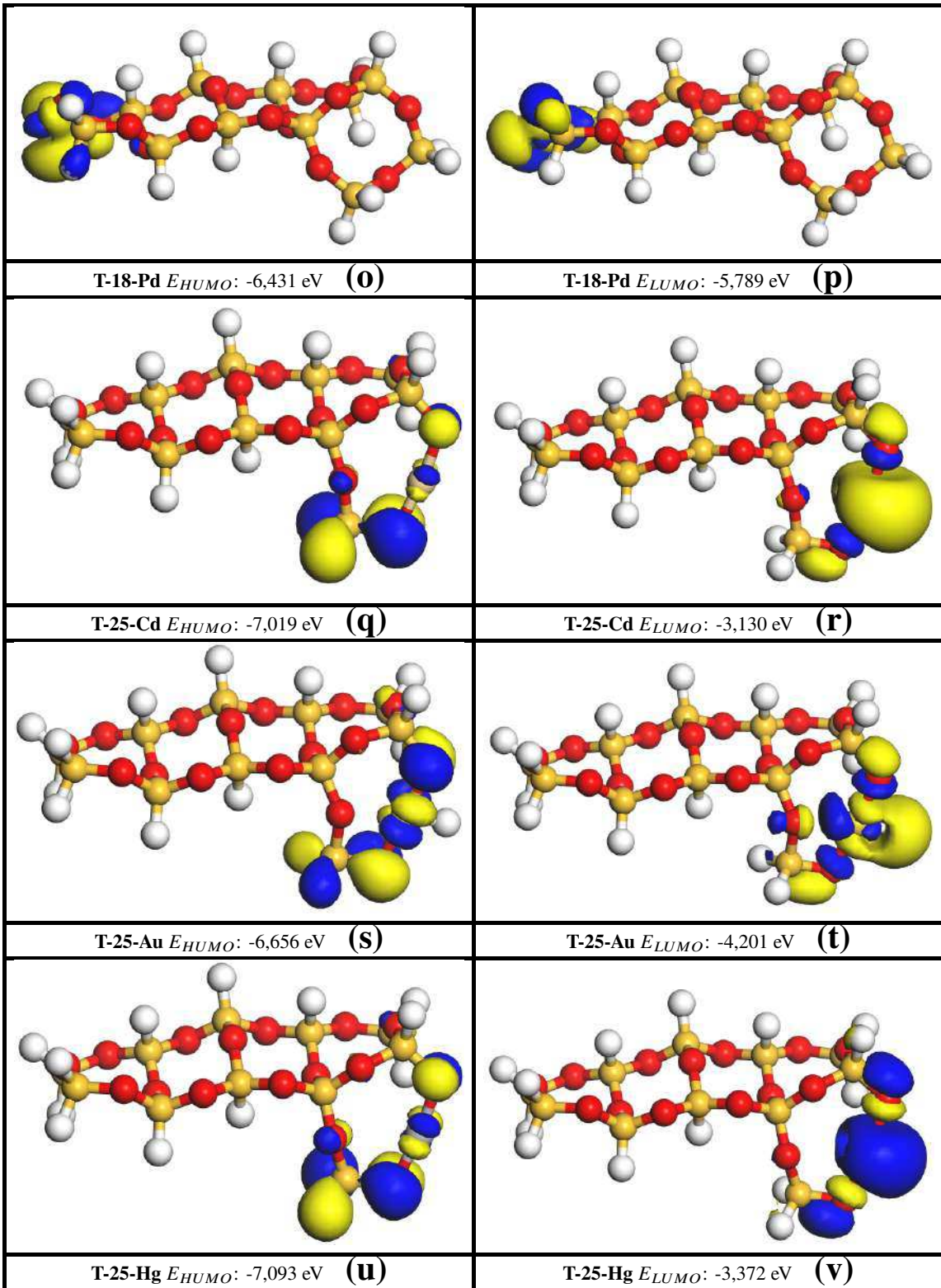
YATES, Stephen F. *et al.* Modified X zeolites as next generation carbon dioxide adsorbents. **Journal of Aerospace**, v. 115, p. 448–453, Jan 2006. Disponível em: <<https://www.jstor.org/stable/44657700>>.

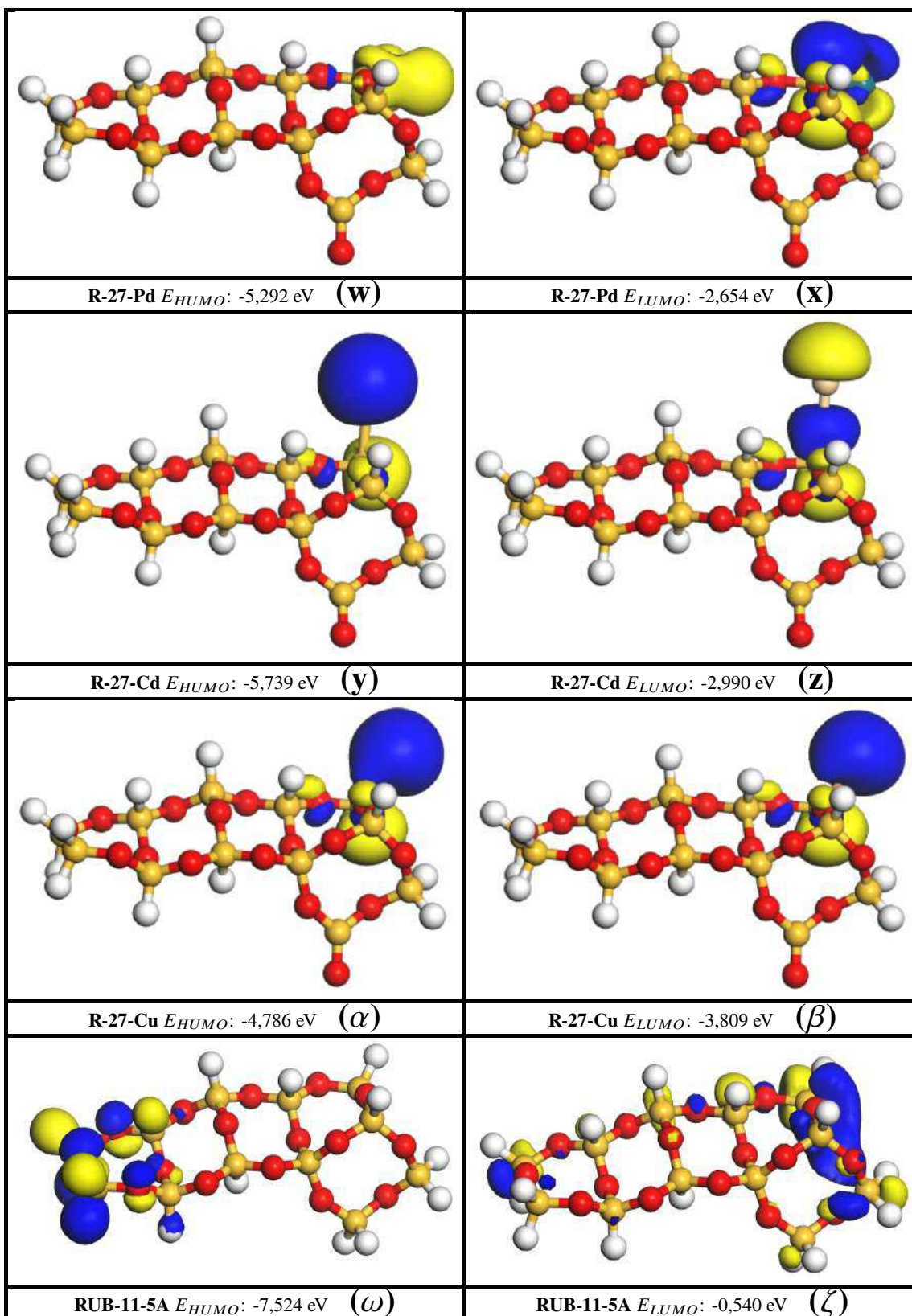
ANEXO A

Figura 24: Orbitais moleculares de fronteira das estruturas da zeólita RUB-11 modificada apresentadas no Anexo A: (a,b) estrutura RUB-11-8A; (c,d) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por cobre na posição 25; (e,f) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por escândio na posição 25; (g,h) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por zinco na posição 18; (i,j) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo zinco na posição 27; (k,l) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo escândio na posição 27; (m,n) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por ítrio na posição 25; (o,p) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por paládio na posição 18; (q,r) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por cádmio na posição 25; (s,t) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por ouro na posição 25; (u,v) estrutura da RUB-11 com substituição de silício por mercúrio na posição 25; (w,x) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo paládio na posição 27; (y,z) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cádmio na posição 27; (α , β) estrutura da RUB-11 com dopagem por ramificação contendo cobre na posição 27; (ω , ζ) estrutura RUB-11-5A. Em cada par, o primeiro corresponde ao orbital molecular ocupado de maior energia e o segundo ao orbital molecular desocupado de menor energia.









ANEXO B

Tabela 8: Propriedades de Fukui para o composto RUB-11 (cont..)

Átomos	Fukui(-)		Fukui(+)		Fukui(0)	
	Mulliken	Hirshfeld	Mulliken2	Hirshfeld2	Mulliken3	Hirshfeld3
Si(1)	0,006	0,008	0,053	0,019	0,027	0,010
O (2)	0,008	0,005	-0,004	0,008	0,002	0,006
O (3)	0,006	0,004	-0,010	0,006	-0,002	0,005
O(4)	0,052	0,023	0,001	0,007	0,027	0,015
O(5)	0,002	0,002	-0,013	0,008	-0,005	0,005
Si(6)	0,002	0,018	0,001	0,011	0,002	0,007
Si(7)	0,005	0,003	0,047	0,018	0,026	0,011
O(8)	0,002	0,002	0,057	0,022	0,030	0,012
Si (9)	-0,002	0,005	-0,010	0,014	-0,004	0,008
O (10)	0,002	0,002	-0,001	0,009	0,000	0,006
O (11)	-0,002	-0,001	-0,011	0,007	-0,006	0,003
Si(12)	0,002	0,002	0,061	0,021	0,032	0,011
O (13)	0,001	0,001	-0,014	0,005	-0,007	0,003
O (14)	0,004	0,003	-0,007	0,012	-0,002	0,007
O (15)	0,002	0,002	-0,008	0,013	-0,003	0,007
Si (16)	-0,003	0,013	-0,012	0,005	-0,006	0,002
O (17)	0,005	0,004	-0,000	0,008	0,002	0,006
Si (18)	0,013	0,055	-0,004	0,005	0,005	0,005
O (19)	-0,001	0,002	0,054	0,019	0,026	0,010
O (20)	0,004	0,003	-0,012	0,011	-0,004	0,007
O (21)	-0,000	0,001	-0,000	0,006	-0,000	0,003
O (22)	0,000	0,000	-0,012	0,004	-0,006	0,002
Si (23)	-0,005	0,045	-0,003	0,008	-0,001	0,006
Si (24)	-0,003	0,037	0,002	0,004	0,014	0,027
Si(25)	-0,004	0,039	0,023	0,010	0,017	0,012
Si (26)	-0,003	0,015	-0,003	0,002	0,004	0,013
Si (27)	-0,003	0,024	-0,000	0,003	0,011	0,025
Si (28)	0,000	0,012	0,003	0,005	0,012	0,022
O (29)	-0,000	0,002	-0,008	0,006	-0,004	0,004

Tabela 8: Propriedades de Fukui para o composto RUB-11 (cont..)

Átomos	Fukui(-)		Fukui(+)		Fukui(0)	
	Mulliken	Hirshfeld	Mulliken2	Hirshfeld2	Mulliken3	Hirshfeld3
O (30)	0,007	0,006	-0,014	0,008	-0,003	0,007
O (31)	0,004	0,006	0,001	0,010	0,002	0,008
O (32)	-0,003	-0,002	-0,008	0,006	-0,006	0,002
Si(33)	0,001	0,003	0,036	0,019	0,018	0,011
Si(34)	0,007	0,009	0,013	0,010	0,010	0,010
Si(35)	0,000	0,001	0,021	0,013	0,011	0,007
Si(36)	0,004	0,003	0,044	0,025	0,024	0,014
Si(37)	0,020	0,024	0,012	0,010	0,016	0,017
Si(38)	0,006	0,007	0,019	0,010	0,013	0,009
Si(39)	0,001	0,003	0,015	0,012	0,008	0,008
Si(40)	0,001	0,002	0,038	0,016	0,019	0,009
Si(41)	0,000	0,002	0,023	0,016	0,012	0,009
Si(42)	-0,001	0,001	0,042	0,021	0,020	0,011
Si(43)	0,023	0,035	0,004	0,004	0,013	0,020
Si(44)	0,016	0,022	0,005	0,005	0,010	0,014
Si(45)	0,013	0,018	0,009	0,006	0,011	0,012
O (46)	0,027	0,036	0,008	0,008	0,018	0,022
O (47)	0,016	0,020	-0,002	0,005	0,007	0,013
O (48)	0,029	0,038	0,007	0,008	0,018	0,023
O (49)	0,002	0,009	-0,006	0,002	-0,002	0,005
O (50)	0,033	0,042	0,002	0,004	0,018	0,023
O (51)	0,059	0,090	0,004	0,005	0,032	0,047
O (52)	0,002	0,002	-0,011	0,016	-0,004	0,009
O (53)	0,006	0,005	-0,007	0,015	-0,000	0,010
O (54)	0,006	0,005	0,008	0,015	0,007	0,010
O (55)	0,003	0,003	-0,004	0,012	-0,000	0,007
O (56)	0,004	0,003	0,004	0,012	0,004	0,008
O (57)	0,007	0,005	-0,002	0,012	0,002	0,008
O (58)	0,008	0,006	0,006	0,012	0,007	0,009
O (59)	0,011	0,009	0,003	0,009	0,007	0,009
O (60)	0,086	0,039	0,009	0,013	0,048	0,026

Tabela 8: Propriedades de Fukui para o composto RUB-11 (Final)

Átomos	Fukui(-)		Fukui(+)		Fukui(0)	
	Mulliken	Hirshfeld	Mulliken2	Hirshfeld2	Mulliken3	Hirshfeld3
O (61)	0,166	0,070	0,011	0,012	0,088	0,041
O (62)	0,002	0,003	-0,006	0,019	-0,002	0,011
O (63)	0,000	0,002	-0,023	0,014	-0,012	0,008
O (64)	0,002	0,003	0,002	0,011	0,002	0,007
O (65)	0,006	0,004	0,001	0,014	0,003	0,009
O (66)	0,021	0,029	0,008	0,010	0,014	0,020
O (67)	0,010	0,018	0,008	0,010	0,009	0,014
O (68)	0,009	0,008	0,006	0,016	0,007	0,012
O (69)	-0,006	-0,001	-0,009	0,015	-0,007	0,007
H (70)	0,017	0,016	0,007	0,005	0,012	0,010
H (71)	0,018	0,013	0,016	0,007	0,017	0,010
H (72)	0,020	0,018	0,009	0,006	0,014	0,012
H (73)	-0,000	0,000	0,034	0,011	0,017	0,005
H (74)	0,000	0,000	0,050	0,025	0,025	0,013
H (75)	0,022	0,023	0,005	0,002	0,013	0,012
H (76)	0,012	0,012	0,004	0,002	0,008	0,007
H (77)	0,005	0,005	0,011	0,005	0,008	0,005
H (78)	0,011	0,007	0,050	0,024	0,030	0,015
H (79)	0,005	0,004	0,019	0,010	0,012	0,007
H (80)	0,005	0,004	0,007	0,004	0,006	0,004
H (81)	0,009	0,009	0,011	0,006	0,010	0,007
H (82)	0,001	0,001	0,034	0,015	0,017	0,008
H (83)	0,003	0,003	0,017	0,008	0,010	0,005
H (84)	0,005	0,003	0,069	0,033	0,037	0,018
H (85)	0,006	0,005	0,052	0,025	0,029	0,015
H (86)	0,014	0,016	0,009	0,005	0,011	0,010
H (87)	0,014	0,014	0,014	0,008	0,014	0,011
H (88)	0,006	0,005	0,017	0,010	0,011	0,008
H (89)	0,006	0,005	0,019	0,011	0,012	0,008
H (90)	0,002	0,001	0,035	0,013	0,018	0,007
H (91)	0,001	0,001	0,016	0,006	0,008	0,004
H (92)	0,000	0,000	0,031	0,012	0,016	0,006
H (93)	0,003	0,002	0,020	0,012	0,011	0,007

Effect of Metal Doping on the Thermodynamic Stability of Rub-11 Zeolite

Efeito da Dopagem Metálica na Estabilidade Termodinâmica na Zeólita Rub-11

Article Info:

Article history: Received 2025-06-01 / Accepted 2025-11-01 / Available online 2025-11-08

doi: 10.18540/jcecv11iiss1pp23032



José de Brito Monteiro Neto

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-9391-0258>

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial – UEMA, Brasil

E-mail: britomonteiro712@gmail.com

Raquel Maria Trindade Fernandes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0345-5556>

Departamento de Química (DQM)-UEMA, Brasil

E-mail: ft.mr@hotmail.com

Alamgir Khan

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6906-4382>

Departamento de Química (DQM)-UEMA, Brasil

E-mail: alamgir@cecen.uema.br

Abstract

Applications in the space sector, when it comes to the porous structure of zeolite, have been extensively investigated over the years due to its structural properties, one of which is molecular selectivity, which makes it widely used by researchers as a molecular sieve. Furthermore, zeolitic materials have specific requirements for environments in this segment, as they are highly resistant to extreme environments, thermally stable, and efficient in adsorption and air purification processes in closed environments. The research aimed to analyze the behavior of structures derived from RUB-11 zeolite, focusing on the stability of their thermodynamic properties, which may enable future applications in the aerospace industry. In this sense, the work investigated the insertion of transition metals to improve the base structure, results that may contribute to the development of more efficient materials under extreme conditions, typical of the space environment. The study was developed using quantum chemistry, using the DFT (Density Functional Theory) method, and the GGA-PBE functionals and the DNP basis were analyzed using the Dmol³ tool in Materials Studio, which allows for the analysis of the electronic characteristics of molecular and solid systems. However, population analysis using the Fukui function, which identified the most appropriate and reactive sites for metal introduction, selected structures that preserved approximately the same thermodynamic properties as the original structure, even after modifications. The analyses showed that copper maintains the thermodynamic stability of the RUB-11 zeolite more stably, while scandium and zinc demonstrated greater spontaneity. It was observed that both the location and type of metal influence the thermodynamic properties, with an emphasis on the doping site.

Keywords: Computational Chemistry. Zeolite. RUB-11. DFT. Fukui.

Resumo

As aplicações no setor espacial, quando se trata da estrutura porosa da zeólita, têm sido amplamente investigadas ao longo dos anos, devido às suas propriedades estruturais, sendo uma delas a seletividade molecular, o que lhes confere ampla utilização por parte dos pesquisadores como peneira molecular. Além disso, o material zeolítico possui os requisitos específicos para ambientes desse segmento, uma vez que o material possui elevada resistência a ambientes extremos, estabilidade térmica e eficiência em processos de

adsorção e purificação de ar em ambiente fechado. A pesquisa teve como objetivo analisar o comportamento de estruturas derivadas da zeólita RUB-11, com foco na estabilidade de suas propriedades termodinâmicas, o que pode viabilizar futuras aplicações na indústria aeroespacial. Neste sentido, o trabalho investigou a inserção de metais de transição, visando aprimorar a estrutura base, resultados que podem contribuir para o desenvolvimento de materiais mais eficientes em condições extremas, típicas do ambiente espacial. Para desenvolvimento do estudo foi utilizado, por meio da química quântica, o método DFT (Density Functional Theory), sendo trabalhados os funcionais GGA-PBE e a base DNP, utilizando a ferramenta Dmol³ do software Materials Studio, tendo em vista que possibilita a análise das características eletrônicas de sistemas moleculares e sólidos. Todavia, por meio da análise populacional pela função de Fukui, permitindo identificar locais mais apropriados e reativos para a introdução de metais, foram selecionadas as estruturas que preservaram aproximadamente as mesmas propriedades termodinâmicas da estrutura original, mesmo após alterações. As análises evidenciaram que o cobre mantém de forma mais estável a estabilidade termodinâmica da zeólita RUB-11, ao passo que o escândio e o zinco demonstraram maior espontaneidade. Observou-se que tanto a localização quanto o tipo de metal influenciam as propriedades termodinâmicas, com ênfase no local de dopagem.

Palavras-chave: Química Computacional. Zeólita. RUB-11. DFT. Fukui.

1. Introdução

Atualmente, a indústria aeroespacial é considerada um setor com a finalidade de promover o desenvolvimento, desde a capacitação de recursos humanos à criação de novos produtos tecnológicos, o que impacta na economia local. Conseqüentemente, é considerada uma área de atuação estratégica na economia do país de origem, através do avanço tecnológico, tendo em vista que todas as atividades socioeconômicas estão intrinsecamente interligadas pela tecnologia.

Contudo, além do avanço tecnológico, atualmente são investigados materiais com o objetivo de serem eficientes e eficazes na aplicação aeroespacial no seguimento sustentável, pois a expansão industrial desse setor pode agregar impactos ambientais. Por esse motivo, vale a pena incentivar pesquisas que proponham melhorias socioambientais. De forma geral, ocorreu um crescimento significativo no desenvolvimento de métodos para síntese de novos materiais, com cristais menores que 100 nm, que tivessem um conjunto de características que podem ser controladas, considerando as possíveis aplicações atuais ou futuras, como na eletrônica, catálise, cerâmica, agricultura, armazenamento de dados magnéticos, entre outros campos. Os nanomateriais, à medida que suas dimensões são diminuídas para a escala nanométrica, vão sofrendo alterações interessantes em suas propriedades mecânicas e físicas a serem investigadas, por exemplo, um calor específico mais elevado e uma maior resistência elétrica (Tjong; Chen, 2004).

Em 1756, o mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted descobriu a stilbita, atualmente um dos grupos de zeólita. O nome desses minerais foi dado devido à observação do mineral em contato com uma chama, que confere uma aparência de fervura que dá origem ao termo zeólita, derivado do grego zé e líthos, que significa pedra que ferve (Luz, 1994). Posteriormente, no ano de 1845, o químico agrícola britânico James Thomas Way, pioneiro nas interações químicas entre os solos e os nutrientes, contribuiu com a descoberta de que alguns solos tinham a habilidade de armazenar sais de amônio, um fenômeno chamado adsorção iônica (Way, 1850). Contudo, a primeira produção deste mineral ocorreu em 1862, com o relato do químico Henri Étienne Sainte-Claire Deville, que utilizou a zeólita levynita, obtida a partir do aquecimento de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio em um tubo de vidro a 170°C (Deville, 2004) (Broach et al., 2000).

Nos dias atuais, sabe-se que existem mais de 40 variedades de zeólitas naturais, como a chabazita, erionita e philipsita, com suas propriedades de adsorção iônica, além de mais de 130 sintéticas que cada ano aumentam para satisfazer as necessidades específicas da indústria, surgindo assim desenvolvimento de novas formas e estruturas (Guisnet; Gilson, 2002). Exemplos mais comuns são ZSM-5 (MFI), que são empregadas no refinamento de petróleo, e Zeólita X (FAU-X) para separação de gases e adsorção. Na atualidade, tem-se pesquisado e estudado zeólitas criadas pela Universidade do Ruhr em Bochum (*Ruhr University Bochum*- RUB), tais como RUB-5 e RUB-

6. Mais recentemente, em janeiro de 2024, um grupo de cientistas conseguiu sintetizar uma nova estrutura RUB-11, com características semelhantes à RUB-5 (Grosskreuz et al., 2024).

As zeólitas são um dos compostos cristalinos porosos, que formam espécie de canais e cavidades, logo geram uma gama de propriedades que podem ser usadas sustentavelmente na indústria aeroespacial, em virtude da sua capacidade de adsorção, têm uma eficiência na separação de moléculas pelo tamanho das cavidades, ou seja, as moléculas precisam ser menores do que os diâmetros das cavidades, no qual a geometria das zeólitas vai determinar a sua aplicação, por esse motivo surge o termo “peneira molecular” (Silvestre; Vieira; Barreto, 2012). Uma das grandes vantagens de usar craqueamento catalítico endotérmico de combustíveis de hidrocarbonetos, em meio à indústria aeroespacial, é a relação com o evento de compensar a carga útil, pois a utilização de zeólitas tem sido considerada de alta relevância para o mercado aeroespacial, uma vez que compensa a carga térmica em veículos que operam em alta velocidade.

Em razão da combinação de suas propriedades físicoquímicas, tais como alta estabilidade térmica, resistência à radiação e capacidade de adsorção seletiva, as zeólitas têm um potencial significativo para serem aplicadas na indústria aeroespacial. Levando em consideração ambientes extremos, como os encontrados em missões espaciais, onde é necessário controlar gases e vapores, as zeólitas podem ser utilizadas na purificação do ar, controle de umidade e filtração de substâncias tóxicas (Yang et al., 2024). Portanto, os estudos em relação às zeólitas são extremamente significativos, pois ainda possibilita investigar novas propriedades através de dopagem da sua estrutura. Consequentemente, a dopagem é o processo pelo qual são inseridas impurezas no material estipulado para pesquisa. No caso das zeólitas RUB-11, a estrutura é feita com átomos de silício e oxigênio, em uma estrutura geométrica, sendo que cada átomo de silício faz ligação com quatro átomos de oxigênio (Grosskreuz et al., 2024), sendo considerado um material isolante inicialmente, pois com a adição de metais em sua estrutura, pode ser alterada essa característica para semicondutor.

O objetivo deste trabalho é investigar propriedades de duas estruturas zeólitas baseadas na RUB-11, com ponto de partida a possíveis aplicações nas missões espaciais, sendo analisadas propriedades termodinâmicas e estruturais das zeólitas derivadas da RUB-11, com ênfase em aplicações do setor aeroespacial. As análises serão conduzidas por métodos computacionais, sendo utilizados métodos teóricos como a Density Functional Theory- DFT, que vem sendo uma base dos cálculos de estruturas eletrônicas, sendo popularizada na química em 1999, tendo em vista que demonstra funcionais aproximados que entregam um equilíbrio eficaz entre precisão e custo computacional (Kieron Burke and others, 2007).

2. Materiais e Métodos

A abordagem deste trabalho é por meio da química teórica computacional, sendo utilizado o método DFT (Density Functional Theory), pois as características essenciais do sistema podem ser definidas por meio da densidade eletrônica $n(r)$, em vez da função de onda do sistema $\Psi(r)$, além de lidar com sistemas compostos por vários corpos. No entanto, o método DFT requer um funcional de troca-correlação, no qual foram aplicados o funcional GGA-PBE com pseudopotencial e base DNP (Double Numerical plus Polarization) (Van Heerden; Esterhuysen; Barbour, 2016). A estrutura RUB-11, dos estudos do Grosskreuz et al. (2024), serviu como ponto de partida, tendo em vista que os autores descrevem uma estrutura zeolítica de silício com alta densidade. A estrutura foi utilizada como referência para essa pesquisa, tanto na modelagem e na otimização.

A primeira etapa do método computacional foi a realização da modelagem e otimização das estruturas na ferramenta Dmol³ do software Materials Studio (BIOVIA, 2016). Na sequência, foram realizados cálculos de frequência vibracional com o objetivo de obter propriedades termodinâmicas, em uma variação de temperatura de 0 a 1000K, tais como variação de entalpia (ΔH), entropia (S), capacidade térmica a pressão constante (C_p) e energia livre de Gibbs (ΔG). Entretanto, para a determinação dos sítios reativos, obteve-se posteriormente a análise populacional com métodos Hirshfeld (Hirshfeld, 1977) e Mulliken (Mulliken, 1955) por meio da função de Fukui (Fukui, 1970). Na inserção de metais (Sc, Cu, Zn, Y, Pd, Cd, Au e Hg) foi realizada nos sítios mais reativos,

garantindo maior estabilidade da estrutura dopada. Por fim, os resultados obtidos foram gerados gráficos no software Statistica-08 (STATSOFT, 2007) para análise comparativa entre estrutura base e as demais com dopagem de metal de transição.

3. Resultados e Discussão

A estrutura zeólita que tem como base o silicato, uma forma de silício puro, é estudada a partir do diâmetro dos seus poros e da quantidade de membros em seus anéis. A zeólita RUB-11 é composta por SiO_4 , que por sua vez neste estudo foi modelada uma estrutura da RUB-11 composta por 5 anéis, com diâmetro variando de 3,7 a 4,5 Å, como indicado na Tabela 1 abaixo, juntamente com a Imagem da Figura 1 da estrutura.

Tabela 1 - Valores de referência e calculados, com erros, médias e RMSE.

	Referência (Å)	Calculado (Å)	Erro ²	Média	RMSE
Si-O	1,6035	1,6500	0,0022	0,0023	0,0475
	1,6116	1,6600	0,0023		
Si---Si	2,9878	2,8480	0,0195	0,0126	0,1122
	3,1692	3,0940	0,0057		
Diâmetro	3,2000	3,7000	0,2500	0,1300	0,3606
	4,6000	4,5000	0,0100		
O---O	2,6073	2,6680	0,0037	0,0057	0,0757
	2,6438	2,7320	0,0078		

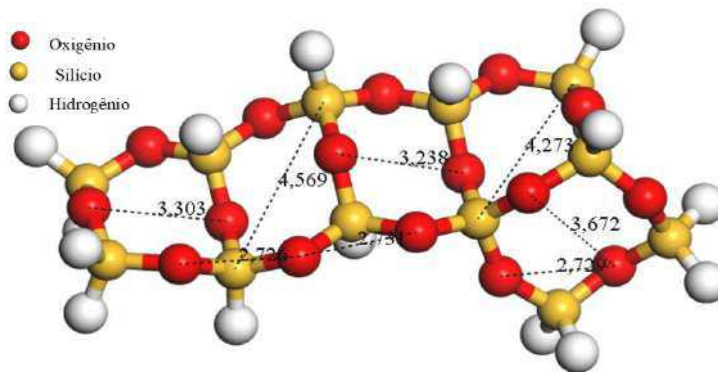


Figura 1 - Imagem exibe alguns ângulos e ligações da estrutura computacional RUB-11.

A Tabela 1 apresenta erros quadráticos médios extremamente reduzidos (Média = 0,0023; RMSE = 0,0476 Å), sinalizando uma excelente concordância entre os valores de referência (Grosskreuz et al., 2024). e os calculados neste estudo. A distância entre os silícios adjacentes Si—Si apresentou um erro quadrático médio um pouco maior (Média = 0,0125995; RMSE = 0,112248 Å), porém, dentro de um intervalo bastante tolerável. No que diz respeito ao diâmetro, apesar do maior desvio em relação às distâncias intermoleculares, o valor ainda é adequado para as finalidades estabelecidas, considerando que o desvio do limite superior é apenas de 2,1739%, o que demonstra a solidez do modelo para a previsão de dimensões globais. A última distância na tabela mostra um

resultado positivo, isto é, uma dispersão reduzida (Média = 0,0057; RMSE = 0,0757 Å), o que reforça a precisão do método empregado para prever distâncias interatômicas locais.

Uma vez realizada a análise populacional com a função Fukui, através do método Hirshfeld, foi possível localizar os melhores sítios ativos para dopagem, por substituição, ou seja, a troca do átomo de silício por um átomo de metal, das três primeiras linhas de transição. Em relação ao resultado da análise, foram obtidos os potenciais sítios para inserção dos metais de transição, em seguida foi gerado a Tabela 2, no qual são apontados os respectivos átomos de silício. O método Hirshfeld torna mais perceptivo, que os átomos Si (18), Si (23) e Si (25), são os possíveis ponto tetraedros (T) para dopagem.

Tabela 2 - Propriedades de Fukui para o composto RUB-11

Átomo	Si (1)	Si (6)	Si (7)	Si (9)	Si (16)	Si (18)	Si (23)	Si (24)	Si (25)	Si (26)	Si (27)	Si (28)
Mulliken	0,006	0,002	-0,004	-0,002	-0,003	0,001	-0,005	-0,003	-0,004	-0,003	-0,003	0,000
Hirshfeld	0,008	0,018	0,009	0,005	0,013	0,055	0,045	0,037	0,039	0,015	0,024	0,012

Melhores reatividades dessa análise foram obtidas nos átomos de silício com os sítios 18, 23, 24, 25 e 27, como demonstrado na Tabela 2, entretanto os resultados Si (18) têm maior valor *Fukui* (-), ou seja, têm tendência a interações nucleofílicas. Entretanto após teste com a otimização das moléculas em potenciais, somente duas estruturas se estabilizaram no ponto Tetraédrico T-18 na substituição dos átomos de paládio (Pd) e zinco (Zn), sendo que além do T-18, somente foi possível utilizar o processo de dopagem no ponto T-25, sendo utilizado átomos de cobre, escândio, ítrio, cádmio, ouro e mercúrio. Em relação a ramificação o sítio reativo foi estabelecido do no átomo 27, sendo referenciado nos prefixos nas novas estruturas, com R-27, como ilustrado na figura 2 a seguir.

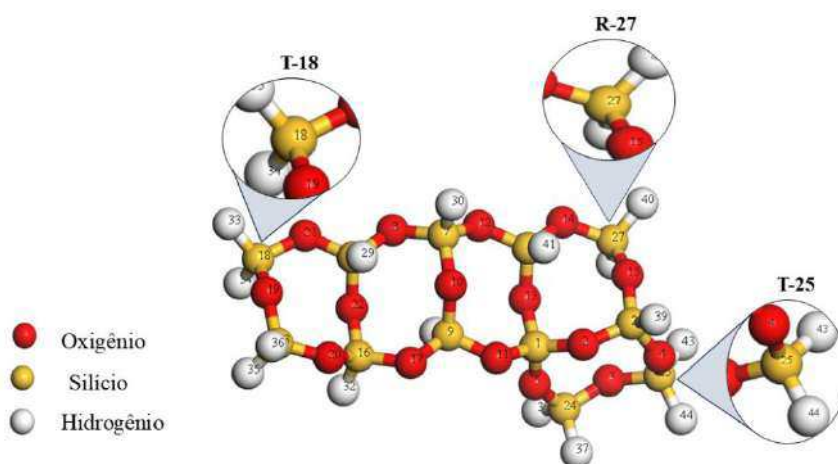


Figura 2 - Representação dos sítios tetraédricos (T) originalmente ocupados por silício nas posições T-18 e T-25, com destaque para a ramificação (R) ligada ao sítio R-27, locais onde ocorrem substituições por metais de transição.

No entanto para analisar os comportamentos dos metais de transição na zeólita RUB-11, realizou-se a inserção dos metais em ramificação, sendo contabilizado cinco estruturas estáveis. Tendo em vista, a criação das variáveis e estrutura base, obteve-se pelo cálculo de frequência, as propriedades termodinâmicas, tais como entropia, entalpia, capacidade térmica a pressão constante, além da energia livre de Gibbs. Dessa forma foi feito o gráfico da Figura 3 que apresenta os resultados da variação das propriedades de Entropia ($\text{cal/mol} \cdot \text{K}$) fazendo uma comparação entre as variações e estrutura base. No mesmo gráfico, observa-se o crescimento da entropia à medida que a temperatura aumenta, um comportamento previsível, já que, segundo o Teorema H de Boltzmann, o aumento da temperatura favorece a formação de microestados, resultando em um aumento da desordem no sistema (Reis; Bassi, 2012). Comparadas a outras estruturas, as R-27-Sc e R-27-Zn apresentam valores de entropia mais altos. Isso sugere que estão mais próximas do equilíbrio termodinâmico.

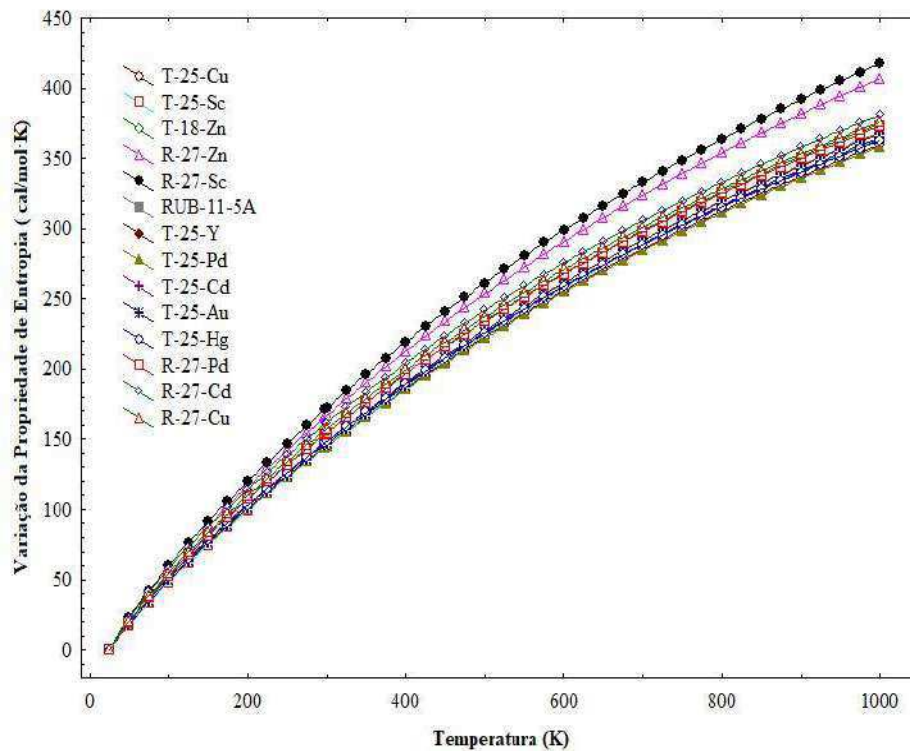


Figura 3 - Variação da Entropia das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K.

O gráfico de entropia na Figura 3 mostra uma pequena alteração no comportamento das estruturas que contêm cobre (Cu), tanto na posição T quanto na ramificação R, quando comparado à zeólita RUB-11-5A. Este é o valor de entropia mais próximo ao da espécie original. Nas duas topologias, o Cu apresenta uma variação percentual de cerca de 7% entre as estruturas T-25 e R-27, levando em conta a temperatura de 298,15 K. Em comparação com a estrutura original sem alterações, nota-se uma alteração de aproximadamente 2% na posição T e 5% na posição R.

Estruturas com entropia semelhante à original têm mais probabilidade de preservar a estabilidade, previsibilidade e funcionalidade da zeólita de base. Portanto, as estruturas dopadas com cobre, que exibem entropias similares à RUB-11-5A, evidenciam maior capacidade de

preservar as características desejadas da zeólita base. Ao examinar o gráfico da Variação da Capacidade Térmica Figura 4, nota-se a mesma tendência da característica de entropia.

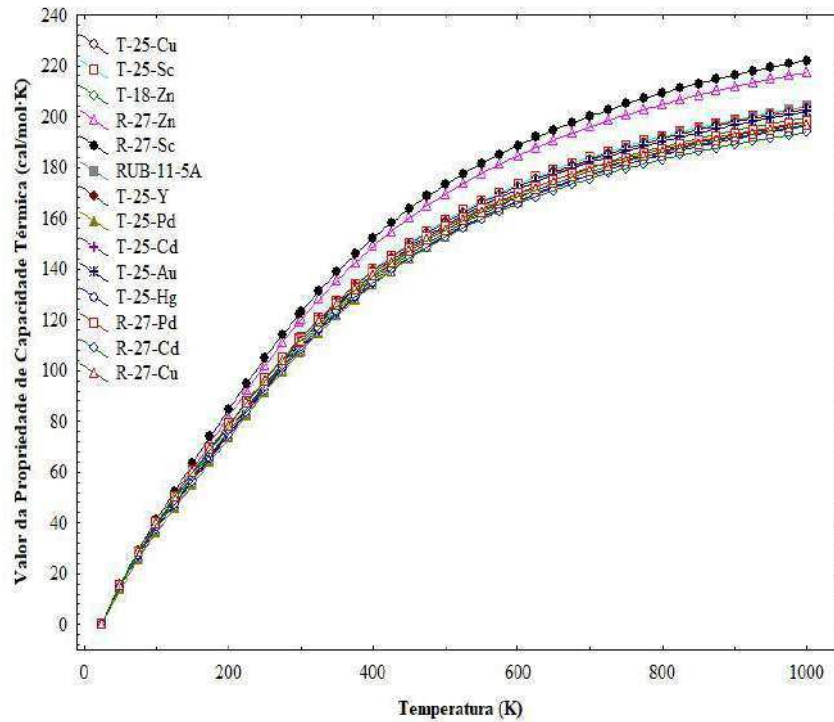


Figura 4 - Variação da Capacidade Térmica das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K.

Portanto, isso facilita a compreensão de que as moléculas mais próximas do equilíbrio químico possuem propriedades térmicas mais estáveis, indicando uma menor propensão a flutuações energéticas espontâneas. Contudo, ao examinar as alterações, observa-se que R-27-Sc e R-27-Zn não conseguiram manter a estabilidade térmica semelhante à RUB-11-5A. No gráfico Figura 4 mostra o mesmo comportamento da entropia, no qual indica que os sítios T 25 (Sc, Cu, Y, Pd, Cd, Au e Hg), são ligeiramente mais próximas da energia de entalpia do RUB-11-5A, pois conforme a posição do sítio reativo em que se encontra o átomo, influência é levemente demonstrada com T-18-Zn, que mostra uma mínima variação em relação a diferença do T-25. Contudo os resultados da pesquisa evidenciam que as estruturas dopadas, são diretamente influenciadas pela configuração eletrônica e pelo período em que o metal se encontra.

Consideravelmente, o gráfico acima demonstra um crescimento da capacidade térmica conforme a temperatura aumenta, o que pode ser observado claramente nas ramificações com zinco e escândio. Entretanto, para uma análise mais aprofundada, faz-se necessária a comparação com a zeólita base. Visto isso, para analisar o comportamento da capacidade térmica à pressão constante C_p das zeólitas dopadas em relação à sua origem, utilizou-se como base a equação 1.

$$\Delta C_p \% = \left(\frac{\Delta C_p \text{ Dopada} - \Delta C_p \text{ RUB-11-5A}}{\Delta C_p \text{ RUB-11-5A}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Com o propósito de representar visualmente os resultados obtidos na equação anterior, para permitir a análise mais aprofundada de como a capacidade de absorver energia térmica de cada zeólita dopada difere da zeólita pura, foi gerado o gráfico da figura 5 logo a seguir. No qual há uma variação de -8% a 16% da capacidade térmica das estruturas com metais de transição em relação à propriedade base.

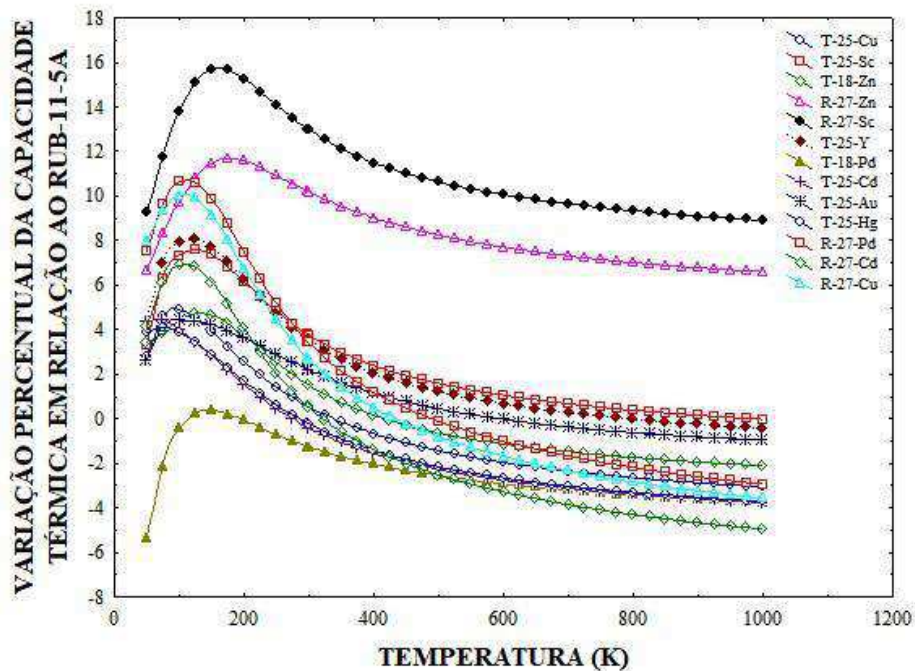


Figura 5 - Variação percentual da capacidade térmica (C_p) em relação a RUB-11-5A.

Conforme apontado no gráfico acima, o escândio (Sc) na posição tetraédrica leva consideravelmente à maior aproximação da capacidade térmica da zeólita base, pois até temperatura de 150 K, a diferença de percentual aumenta gradativamente, porém acima desta temperatura, a diferença diminui conforme a elevação da temperatura, com tendência a se aproximar de 0%, tendo um ótimo desempenho térmico. Na ramificação, o escândio (Sc) tem o segundo melhor desempenho térmico, porém tem uma variação de porcentagem muito acima da RUB-11, na faixa de 9% a 16%, sendo ótimo para elevadas temperaturas. Na situação das moléculas com átomos de Cobre (Cu), tanto na ramificação (R) e posição tetraédrica (T), entre as temperaturas 350 K a 550 há uma aproximação da capacidade térmica base, entretanto o T-25-Cu com elevação acima de 150 K, a diferença torna 3% da RUB-11-5A, já na ramificação, para chegar neste percentual, a temperatura precisa estar a 298,15 K. No entanto a tendência com a elevação da temperatura, as moléculas com Cobre (Cu), diminuirão a capacidade térmica. A continuar análise do gráfico da imagem 5.12, o Zinco (Zn), sendo o último metal escolhido do primeiro período dos metais de transição, porém tem comportamento semelhante ao T-25-Cu na posição T-18, sendo pouco mais próximo a 0. Uma vez na posição R a estrutura com o Zinco (Zn) a capacidade térmica se eleva, sendo segunda maior variação. O Ítrio (Y) Com três elétrons de valência propícios para ligações, indica maior estabilidade na propriedade capacidade térmica ao substituir o silício em uma estrutura zeolítica, em relação a

Paládio (Pd) e Cádmi (Cd) da mesma linha de transição. Uma vez que massa atômica influencia, tendo em vista que a massa atômica do Ítrio (Y) tem proximamente segundo Laeter et al. (2003) de 88.905 u, sendo inferior a massa atômica do Pd e Cd, no qual muda o comportamento em relação aos metais do mesmo período, pois em temperaturas elevadas da propriedade C_p , com o aumento da massa atômica, os modos vibracionais tornam-se mais facilmente ativados com o incremento da temperatura, pois segundo Atkins e Paula (2018) "A massa reduzida do modo é a medida da massa que é deslocada pela vibração e, em geral, é uma combinação das massas dos átomos." no que indica que a massa dos átomos interfere diretamente na capacidade térmica, tendo em vista que menores massa, requer mais energia térmica, o que, em algumas condições de temperatura elevada, pode levar a uma menor variação na capacidade térmica, indicando que a massa atômica mais próxima do silício, implica maior estabilidade da estrutura com dopagem em T, entretanto a estabilidade em R conduz ao efeito inverso, pois as ligações são diferentes, gerando novos modos vibracionais, inclusive alguns de frequências mais elevadas.

No caso específico, como ligações de Ouro (Au), pela razão da eletronegatividade, esse metal forma ligações mais fortes e intrinsecamente mais rígidas com oxigênio, no qual são mais "flexíveis" e mais resistentes à deformação (Schwerdtfeger, 2002). Uma vez que a massa não influencia significativamente na substituição do silício, indicando um comportamento da propriedade capacidade térmica semelhante ao ítrio. Entretanto, na posição de ramificação (R), o átomo de ouro não possui ligação rígida, e a massa não ajuda na estabilidade, por esse motivo não foi possível a criação da estrutura na posição R com Au. De modo geral, quando a temperatura eleva em um sistema, o material sólido como zeólita, a energia cinética manifestada como energia vibracional, proporciona o aumento da variação de energia de entalpia (ΔH), ou seja, a formação estrutural será condizente ao comportamento da elevação da propriedade ΔH , como constatado no gráfico da Figura 6.

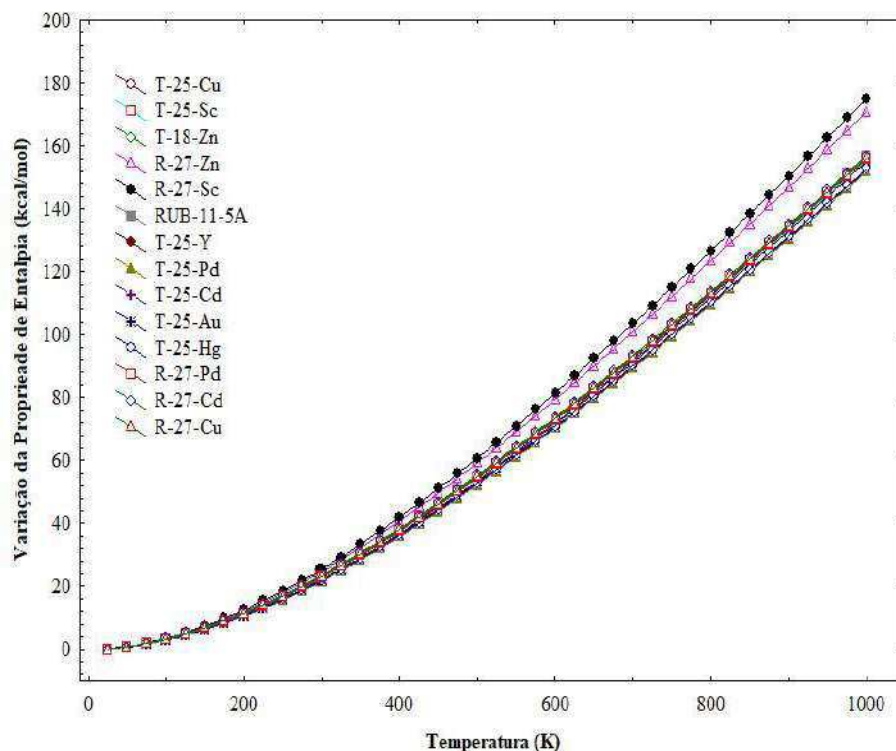


Figura 6 - Variação da entalpia (ΔH) das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K

O gráfico de variação de entalpia ΔH aponta o afastamento da R-27-Zn e R-27-Sc das demais estruturas dopadas, pois na escala de 0 K a 1000 K, a diferença surge aproximadamente a 300 K, tendo maiores variações, pois a 1000 K alcança 420 kcal/mol. Todavia, dopagens com os átomos dos três primeiros períodos dos metais de transição, na posição tetraédrica T, tiveram o comportamento mais próximo da zeólita base. No entanto, para análise mais aprofundada em relação à zeólita RUB-11, fez-se necessário uma comparação percentual da diferença da origem para zeólitas dopadas, sendo assim obtidos resultados a partir da equação 2.

$$\Delta H\% = \left(\frac{\Delta H_{Dopada} - \Delta H_{p\ RUB-11-5A}}{\Delta H_{p\ RUB-11-5A}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Entretanto, para realçar valores da variação de entalpia abaixo da referência de origem, foi elaborado o gráfico da Figura 7, com as diferenças relacionadas à RUB-11 com dados de ΔH , pois possibilita melhor interpretação, sendo uma representação visual, logo nota-se a grande diferença percentual da variação de entalpia de ΔH 17% da R-27-Sc, no qual decai com a elevação da temperatura para 11%, tem o maior ΔH , logo em seguida a R-27-Zn, entre 13 e 9% de diferença da zeólita de origem.

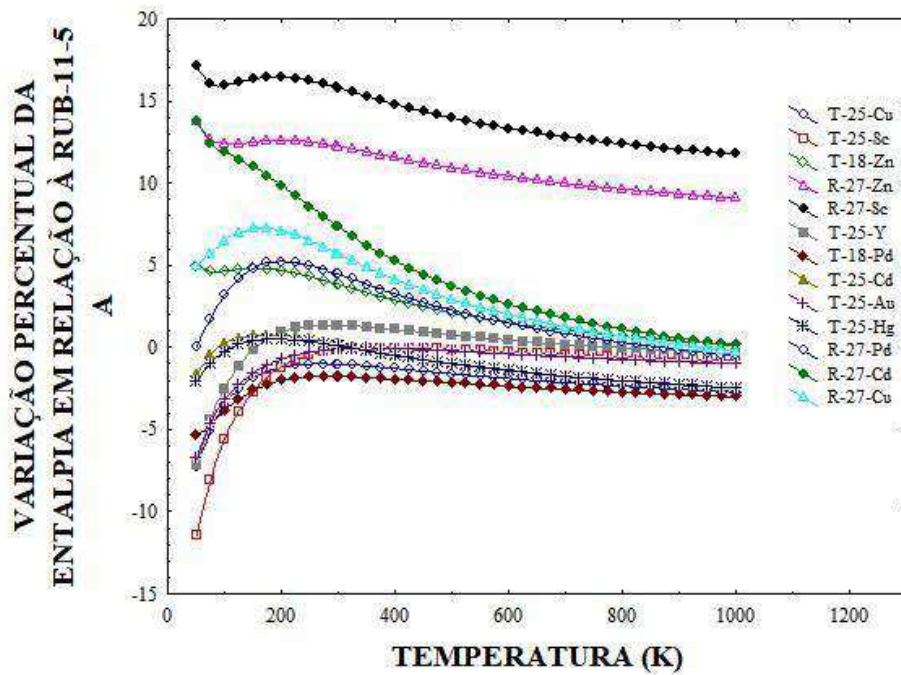


Figura 7 - Variação percentual da entalpia em relação a RUB-11-5A

Com seis estruturas com aproximação próxima de 0%, uma vez que estão abaixo de 1%, o que é perceptível no gráfico da Figura 7, mais à frente, sendo notório que o primeiro período dos metais de transição, são os melhores resultados na posição T. O gráfico apresenta uma variação de porcentagem positiva, significa que: $\Delta H_{Dopada} > \Delta H_{RUB-11-5A}$.

Neste caso, pode-se ver que a estrutura dopada contém mais energia térmica (mais "calor") que a RUB-11-5A, tornando sua formação endotérmica e menos favorável, como citado anteriormente nas ramificações R-27-Sc e R-27-Zn, que têm uma alta porcentagem com valores positivos. Na mesma linha de raciocínio, pode-se dizer que entalpia ΔH dopada menor que $\Delta H_{RUB-11-5A}$ indica que a estrutura dopada é mais estável termodinamicamente. A variação da energia livre de Gibbs ΔG , representada visualmente no gráfico da Figura 8, evidencia o comportamento termodinâmico da zeólita RUB-11 e suas variações com metais, na posição tetraédrica T no sítio reativo 18 e 25 e na ramificação R no sítio 27. Observa-se a tendência decrescente das composições dopadas, com elevação da temperatura de 0K a 1000K, o que indica maior espontaneidade e estabilidade das composições dopadas nesta faixa de temperatura.

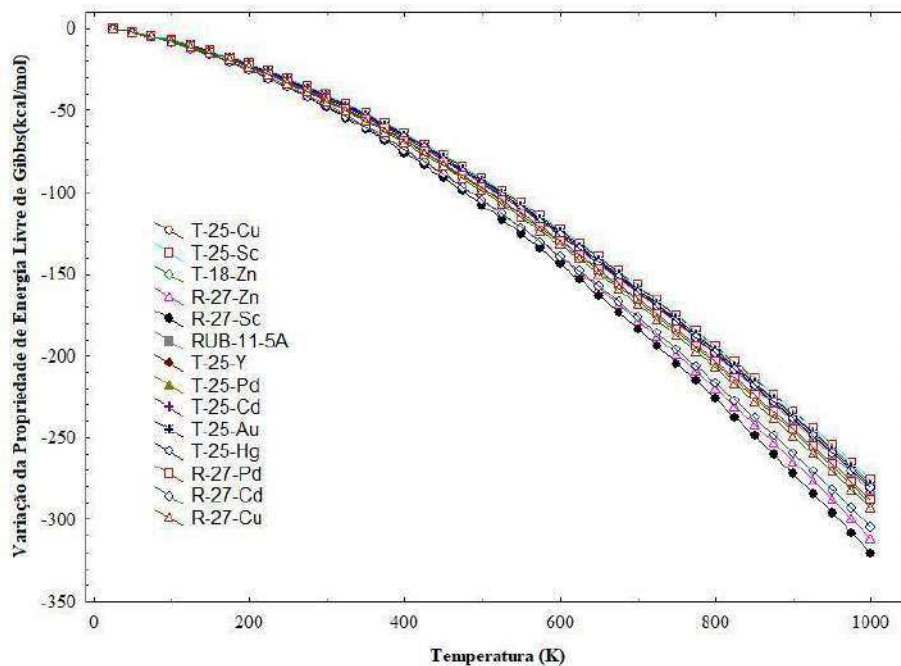


Figura 8 - Variação da Energia Livre de Gibbs $-\Delta G$ das estruturas T, R e RUB-11-5A com diferentes metais de 0 a 1000K

Constata-se que a base estrutural, a RUB-11-5A, apresenta valores negativos de ΔG em toda faixa de temperatura analisada, concordante com sua elevada estabilidade termodinâmica. Por outro lado, algumas composições dopadas, como T-25-Sc e R-27-Sc, apresentam valores de ΔG mais negativos que a referência base. A fim de evidenciar com mais clareza uma comparação de percentual da RUB-11-5A, tendo em vista o melhor potencial das variações dopadas, por esse motivo, o gráfico da Figura 9 a seguir ilustra valores percentuais, com base referente à equação semelhante as equações 1 e 2, tendo em vista a diferença da ΔG das composições dopadas em relação à zeólita base.

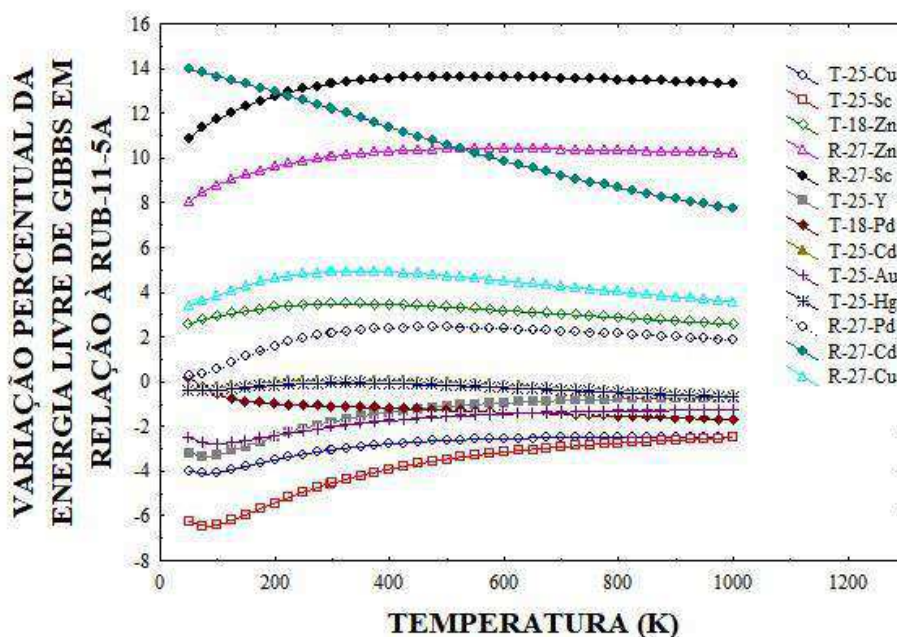


Figura 9 - Variação percentual da Energia Livre de Gibbs em relação a RUB-11-5A

As composições estruturais, de modo geral, apresentam tendência decrescente. Contudo, a comparação entre as estruturas dopadas com metais e a zeólita original revela variações específicas. No gráfico da Figura 9, o eixo das ordenadas (y) representa a variação percentual ΔG em relação à zeólita base, neste caso a RUB-11-5A. No eixo das abscissas (x), a faixa de temperatura em Kelvin. No eixo y, os valores acima de 0% indicam que a estrutura dopada ficou menos estável do que a referência; em contraste, os valores ΔG mais negativos resultam em uma performance mais favorável que a RUB-11-5A. Visto que a energia livre de Gibbs (ΔG) é a energia disponível para realizar trabalho, ou seja, quanto mais energia utilizável a reação liberar, mais negativo será o valor de ΔG , pois conforme a segunda lei da termodinâmica, uma reação espontânea aumenta a entropia do universo (Chang; Goldsby, 2015).

Os metais de transição do quarto período na tabela periódica, escândio (Sc), cobre (Cu) na posição tetraédrica T-25, evidenciam uma maior liberação de energia utilizável, pois a T-25-Sc teve um percentual variável entre -6,4% e -2,5%, uma vez que o escândio é muito eletropositivo e possui maior raio atômico. O cobre, por ter um raio pouco menor que Sc, logo seu percentual reduz para -4,0% até -2,5%, mas somente apresenta esse resultado por ter uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$, pois a orbital d está parcialmente preenchida. Em contraste com cobre, o átomo de zinco tem menor desempenho, com valores positivos de 2,5% até 3,5%, mas o resultado é esperado, tendo em vista ter raio atômico consideravelmente pequeno e sua orbital d ser completamente preenchida.

No quinto período da tabela periódica, foi obtido o segundo melhor desempenho com o átomo de ítrio (Y), pois possui raio atômico maior que o átomo de Sc e apenas uma orbital do tipo d está preenchida parcialmente, com um elétron. Visto isso, é plausível o segundo melhor desempenho, sendo menos eletronegativo do que Sc, causando assim menos distorções no sítio T-25, logo se tornando mais estável com a interação com oxigênio, ficando mais próximo da ΔG da zeólita base. A estrutura com T-25-Pd tem um menor raio que Y e Cd, entretanto ainda indica uma ΔG com

valores negativos, mais próximo da RUB-11-5A, demonstrando menor distorção do sítio T-25 ao substituir o silício.

No último período dos metais de transição, tem um raio atômico consideravelmente grande. Entretanto, na substituição do silício, ele causa menos distorções pela sua forte interação com oxigênio, formando, no caso do ouro (Au), três ligações covalentes fortes, proporcionando uma ΔG de -1,3% a -2,7% em relação a RUB-11-A no sítio T-25, mostrando uma maior adaptação à estrutura. No mesmo caminho, a estrutura no T-25-Hg com a variação de -0,34% a -0,70%, mostrando ser o resultado mais próximo da zeólita de origem. As estruturas ramificadas em R-27 foram analisadas, e observou-se que essas variantes requerem maior absorção de energia em comparação à própria RUB-11. As composições R-27-Hg e R-27-Au não foram possíveis de estabilizar, tendo em vista que a ramificação foi direta no silício, o que indica que o motivo de estabilizar no sítio T-25 são as ligações realizadas com os átomos de oxigênio. No caso da R-27-Y, pela sua massa atômica e fraca ligação na ramificação, não foi possível estabilizar na estrutura. Enfim, para ser possível estabilizar o átomo de metal de transição na estrutura zeolítica por substituição ou em ramificação, tende-se a levar em consideração a massa e raio atômico, além da interação com oxigênio, tendo em vista a eletropositividade do átomo de oxigênio.

5. Conclusão

Os resultados obtidos pelo método DFT (Density Functional Theory) indicaram que a dopagem metálica na zeólita RUB-11 impacta significativamente suas propriedades termodinâmicas. A depender da série à qual pertence o metal de transição, há uma diferença expressiva nas propriedades térmicas.

A análise populacional, realizada por meio da função de Fukui, permitiu identificar os sítios reativos para dopagem por substituição e suas ramificações. Essa abordagem contribuiu para uma compreensão mais aprofundada dos efeitos eletrônicos e estruturais decorrentes da modificação. Essa abordagem demonstrou ser eficaz em projetos voltados ao desenvolvimento de novos materiais, evidenciando seu potencial de aprimoramento e otimização.

No entanto, a posição do metal se mostra um fator ainda mais determinante, pois influencia diretamente a estabilidade da estrutura como um todo. As análises termodinâmicas demonstraram que nas ramificações, são mais propícias a terem uma maior variação com zeólita de origem, como visto no comportamento das R-27-Sc e R-27-Zn, pois na entropia, entalpia e capacidade térmica (C_p) demonstraram uma variação acima da curva da estrutura de origem, pelo qual estão mais próximas do equilíbrio termodinâmico. Em relação a espontaneidade das moléculas com átomos de escândio, zinco e cádmio na ramificação, indicaram maior espontaneidade no qual muda a faixa de transição, em comparação as demais.

Portanto, os resultados desse estudo evidenciam a importância de explorar novas dopagens em zeólitas para aprimorar suas propriedades. As investigações sobre a capacidade de adsorção seletiva contribuem para potencializar os processos de captura e filtragem de gases específicos, como dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), entre outros. Assim, comprova-se que as pesquisas serão especialmente relevantes para ambientes controlados, como estações espaciais.

Agradecimentos

Os autores gostariam de expressar sua gratidão ao Laboratório Plank Boltzmann da Universidade Estadual do Maranhão (UEMA) pelo apoio técnico e científico prestado durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradecem também a Dr. David Lima Azevedo da Universidade de Brasília- UnB, e Dr. Leonardo de Souza Barbosa da PPGEA- UEMA pela disponibilidade, suporte e pelo acesso ao software necessário para a realização das simulações. Por fim, agradecem

à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) pelo apoio financeiro que viabilizou este estudo.

Referências

- ATKINS, PW; PAULA, J de. Físico-química, vol. 2. **Editora LTC: Rio de Janeiro**, 2018.
- BIOVIA, Dassault Systemes. Materials Studio 2017, Dassault Systemes. 2016.
- BROACH, Robert Wet al. Zeolites. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley Online Library, 2000. <https://doi.org/10.1002/14356007>.
- CHANG, Raymond; GOLDSBY, Kenneth A. **Chemistry**. [S.l.]: AMGH Editora, 2015.
- DEVILLE, Henri Étienne Sainte-Claire. Henri étienne sainte-claire deville: A physician turned metallurgist, 2004.
- FUKUI, Kenichi. Formulation of the reaction coordinate. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 74, n. 23, p. 4161-4163, 1970. <https://doi.org/10.1021/j100717a029>.
- GROSSKREUZ, Isabel et al. Synthesis and real structure of rub-11, a novel high-density silica zeolite based on magadiite layers. **New Journal of Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 48, n. 9, p. 4030–4042, 2024. <https://doi.org/10.1039/D3NJ03424K>.
- GUISNET, Michel; GILSON, J-P. Introduction to zeolite science and technology. In: **Zeolites for cleaner technologies**. [S.l.]: World Scientific, 2002. p. 1–28. https://doi.org/10.1142/9781860949555_0001.
- HIRSHFELD, Fred L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica chimica acta**, v. 44, p. 129-138, 1977. <https://doi.org/10.1007/BF00549096>.
- BURKE, Kieron. The Abc of Dft. [S.l.]: Department of Chemistry, University of California, 2007.
- LAETER, John R De et al. Atomic weights of the elements. review 2000 (IUPAC technical report). **Pure and applied chemistry**, De Gruyter, v. 75, n. 6, p. 683–800, 2003. <https://doi.org/10.1351/pac200375060683>
- LUZ, Adão Benvindo da. Zeólitas: propriedades e usos industriais. CETEM, 1994.
- SCHWERDTFEGGER, Peter. Relativistic effects in properties of gold. **Heteroatom Chemistry: An International Journal of Main Group Elements**, Wiley Online Library, v. 13, n. 6, p. 578–584, 2002. <https://doi.org/10.1002/hc.10093>.
- MULLIKEN, Robert S. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. **The Journal of chemical physics**, v. 23, n. 10, p. 1833-1840, 1955. <https://doi.org/10.1063/1.1740588>.
- REIS, Martina Costa; BASSI, Adalberto Bono Maurizio Sacchi. A segunda lei da termodinâmica. **Química Nova**, v. 35, p. 1057-1061, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500035>.
- SILVESTRE, Álvaro Henrique de Oliveira; VIEIRA, Eros Barreto; BARRETO, Letícia Silva. Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc). **Bolsista de Valor**, v. 2, p. 63–76, 2012.
- STATSOFT, I. N. C. et al. STATISTICA (data analysis software system). Version, v. 7, p. 1984-2004, 2007.
- TJONG, SC; CHEN, Haydn. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Elsevier, v. 45, n. 1-2, p. 1–88, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.07.001>.
- VAN HEERDEN, Dewald P.; ESTERHUYSEN, Catharine; BARBOUR, Leonard J. Elucidating the mechanism responsible for anomalous thermal expansion in a metal–organic framework. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 10, p. 4141-4149, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5DT01927C>.
- WAY, J Thomas. **On the power of soils to absorb manure**. [S.l.: s.n.], 1850.
- YANG, Xiduan et al. Competitive adsorption of moisture and so2 for carbon dioxide capture by zeolites fau 13x and lta 5a. **Processes**, MDPI, v. 12, n. 8, p. 1547, 2024. <https://doi.org/10.3390/pr12081547>.