

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Departamento de Física



**“Modelización y estudio de la adsorción de tolueno
en
mordenita dopada con sodio”.**

Lic. Nancy Cecilia Cabana García

TESIS PRESENTADA COMO PARTE DE LOS REQUISITOS DE LA UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL LITORAL PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO ACADÉMICO DE:

Magister en Tecnología Química

EN EL CAMPO DE: CATÁLISIS Y FÍSICA DE SUPERFICIES

Director de Tesis:

Dr. Pablo G. Bolcatto

Co-Directora de Tesis:

Dra. Alicia V. Boix

MIEMBROS DEL JURADO:

Dra. Sandra I. Simonetti

Dra. Paola M. Quaino

Dr. Andrés F. Trasarti

PRESENTADA Y DEFENDIDA:

Junio 3 de 2014

*Dedicado a
mis Padres, mis hermanos,
mi esposo e hijo
y a la memoria de mi hermano
Leibnis.*

Agradecimientos

A todas las personas que han contribuido para que este trabajo se pudiera realizar, en especial un profundo agradecimiento a mis directores el Dr. Pablo G. Bolcatto y la Dra. Alicia V. Boix por el esfuerzo que han dedicado al transmitirme sus valiosos consejos durante todos estos años de trabajo de investigación, por la inconmesurable labor como directores e incansable dedicación al enseñarme sus extensos conocimientos.

A mi compañera y amiga Caro por haberme enseñado los mínimos conocimientos del programa FIREBALL de una forma sencilla. A Ramiro y Sole, quienes fueron siempre gentiles y me brindaron una mano cuando lo necesite. A mi amiga incondicional Mari, quien me apoyo, me lleno el corazón con muchas alegrías y además el estómago con sus ricos platillos.

A los grandes pilares de mi vida mis padres, que se han dedicado en cuerpo y alma para que a sus hijos no les faltara nada. Esta tesis es un logro más de ustedes.

A mis hermanos (Leibnis, Kely, Milton y Enisberto) por los que siento una profunda admiración y han confiado siempre en mi dándome su apoyo incondicional.

A mis hijos Sebas y Juan Daniel, difícil saber lo que es el verdadero y sincero amor si no se tienen hijos. Espero siempre ser un ejemplo de vida para ellos.

Finalmente a mi esposo Adalberto que hace ya trece años lleva mi corazón con el y no se olvida de mimarlo. Muchísimas gracias por ser capaz de calmarme en la tempestad y despertarme en mi letargo, por ser mi brújula, por sorprenderme todos los días y por encima de todo amarme sin límites. **T.Q.M.**

Índice general

Índice de figuras	III
1. Introducción	1
1.1. Valor científico-técnico de la tesis.	1
1.2. Breve análisis de la principal bibliografía relacionada.	2
1.3. Aspectos significativos de la tesis.	3
2. Aspectos Generales	6
2.1. Zeolitas.	6
2.2. Aplicaciones de las Zeolitas.	8
2.3. Mordenita.	9
2.3.1. Estructura de mordenita (Si-O).	10
2.3.2. Estructura de NaMOR.	11
2.4. Adsorción.	13
2.4.1. Estudio de adsorción de hidrocarburos lineales.	14
2.4.2. Estudio de adsorción de compuestos aromáticos.	15
3. Método Computacional	17
3.1. Ecuación de Schrödinger.	18
3.2. Teoría del Funcional Densidad (DFT).	19
3.3. Funcional de Harris.	22
3.4. Programa FIREBALL.	24
3.4.1. Uso del programa FIREBALL-TG.	26
4. Adsorción de tolueno en NaMOR	28
4.1. Estabilización de la estructura de la mordenita (Si-O) y MOR (Si-O-Al).	28
4.1.1. Incorporación de los Na ⁺	31

4.1.2. Optimización de Estructuras NaMOR3 y NaMOR4.	35
4.2. Estudio del tolueno.	36
4.2.1. Optimización de la estructura del tolueno.	37
4.2.2. Orbitales Moleculares (O.M.) de frontera del tolueno.	39
4.2.3. Densidad de estados del tolueno.	40
4.3. Determinación de las propiedades de adsorción.	42
4.3.1. Geometrías de adsorción.	42
4.3.2. Sistemas de adsorción.	42
4.3.3. Energías de adsorción.	49
4.4. Densidad de estados DOS y densidad de carga electrónica.	50
5. Espectros vibracionales del tolueno fase gas y adsorbido	55
Bibliografía	67

Índice de figuras

2.1. Estructuras de zeolitas.	7
2.2. Aerosoles dentro de una cavidad.	9
2.3. Mordenita de Italia.	9
2.4. Estructura de la mordenita.	10
2.5. Identificación de los diferentes tipos de tetraedros en la MOR.	12
2.6. Estructura de MOR.	13
2.7. Interacción del anillo aromático con los centros de la zeolita.	15
3.1. Manera de resolver autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham.	22
3.2. Sistema dividido en 2 fragmentos.	23
4.1. Estructura cristalina de la mordenita (<i>Database of Zeolite Structures</i>).	29
4.2. Curva de energía total vs volumen, mordenita con Si-O.	30
4.3. Curva de energía total vs volumen, MOR con Si-O-Al.	30
4.4. MOR celda primitiva duplicada en el eje c, vista frontal.	31
4.5. MOR celda primitiva duplicada en el eje c, vista lateral.	31
4.6. Modelos y energías (no optimizadas) de la celda primitiva de NaMOR.	34
4.7. Convergencia de modelos NaMOR3 y NaMOR4.	35
4.8. Estructuras y energías finales NaMOR3 y NaMOR4.	36
4.9. Orientación del tolueno.	38
4.10. O.M. de frontera del tolueno.	39
4.11. DOS totales del tolueno.	41
4.12. Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR3tolA.	43
4.13. Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR3tolB.	44
4.14. Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR3tolC.	45
4.15. Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR4tolA.	46
4.16. Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR4tolB.	47

4.17. Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR4tolC.	48
4.18. DOS totales de NaMOR3tolA, NaMOR3, MOR y tolueno.	50
4.19. Densidad de carga, en una celda primitiva de los sistemas NaMOR3tolA, B o C.	53
4.20. Densidad de carga, en una celda primitiva de los sistemas NaMOR4tolA, B o C.	54
5.1. FTIR de tolueno en fase gas	55
5.2. FTIR de tolueno adsorbido sobre el soporte NaMOR.	56
5.3. Espectro de vibraciones del tolueno en fase gaseosa calculado con GAUS- SIAN03.	57
5.4. Espectro infrarrojo del tolueno. De abajo hacia arriba: fase gas (NIST); fase gas (teórico); y sistemas adsorbidos 3tol (A, B y C). Modos vibracionales: doble enlace C=C (■); mezcla (▲); CH ₃ (●).	59
5.5. Espectro infrarrojo del tolueno. De abajo hacia arriba: fase gas (NIST); fase gas (teórico); y sistemas adsorbidos 4tol (A, B y C). Modos vibracionales: doble enlace C=C (■); mezcla (▲); CH ₃ (●); deformación anillo (▼). . .	60

Resumen

Se presentan resultados de cálculos teóricos de las energías de interacción, geometrías de enlaces, densidades de carga electrónica y modos de vibración del tolueno adsorbido en mordenita dopada con sodio. Los cálculos se basaron en técnicas de la teoría de la funcional densidad (DFT) utilizando los códigos FIREBALL y GAUSSIAN. Se pudo obtener por primera vez una estabilización completa de cuatro modelos diferentes para la estructura geométrica y electrónica de la mordenita modificada. Para el cálculo de la energía de interacción se debió calcular primero la estructura sin sodios, luego con ellos y finalmente con el tolueno adsorbido en diferentes posiciones.

Los resultados teóricos indican que la principal interacción del tolueno con la zeolita es entre los electrones π del anillo aromático y la base de Lewis generada por la incorporación del catión a la que se suma también una interacción entre el grupo metilo con un sitio de oxígeno de la zeolita, que los picos principales de vibración del doble enlace del tolueno se corren a frecuencias menores y que uno de ellos directamente desaparece en la situación de adsorción. Estos resultados están en un todo de acuerdo con resultados experimentales previos obtenidos por el grupo de trabajo y por lo tanto se constituyen en una sólida base para progresar en el diseño de nuevos materiales con las condiciones de adsorción deseadas.

Abstract

Theoretical calculations of binding energy, bonding geometries, electronic density of states and vibrational modes of toluene adsorbed on sodium-doped mordenite are presented. The codes FIREBALL and GAUSSIAN based on Density functional Theory were used. An stabilization of the structure of four different models for the mordenite was reached for the first time.

The results indicate that the main interaction of the toluene with the matrix is between pi-electrons of the aromatic ring and the Lewis basis which appears for the doping with cation. Besides, there is an important interaction between the methyl group with an particular oxygen of the structure. Regarding the vibrational modes, the main vibrations of the double bond in the aromatic ring are shifted towards minor frequencies and one of them vanishes completely in the adsorption situation. All of the results are in very good agreement with the experimental data and, therefore, become a solid support for future investigations about the design of this new materials.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Valor científico-técnico de la tesis.

En las últimas dos décadas aproximadamente, la Física de la Materia Condensada se vió signada por un creciente interés por el desarrollo y estudio de nuevos materiales con funcionalidades muy variadas conformando dispositivos de dimensiones espaciales muy pequeñas. Así, la sofisticación y perfeccionamiento de las técnicas experimentales e instrumentación permitió que en muchos laboratorios a lo largo del mundo se fabriquen, controlen y manejen heteroestructuras en las que la simetría traslacional tridimensional típica de los sólidos cristalinos se vea frustrada. Esta subárea de la Física de la Materia Condensada se conoció como Física de Baja Dimensionalidad o de Sistemas de Dimensionalidad Reducida. Conforme la miniaturización de los sistemas se hizo más accesible, materiales de muy diversa naturaleza como, por ejemplo: semiconductores, metales magnéticos, moléculas orgánicas e inorgánicas o biomoléculas, fueron utilizados en dispositivos que espacialmente se encuentran en el orden de los nanómetros. Esta escala de longitudes características se ubica en la interfase de la Física de la Materia Condensada, la Física Atómica y Molecular, la Química y hasta de la Biología. En virtud de esto, el área de estudio actualmente se referencia como nanociencias y nanotecnologías, es decir, evitando recurrir al campo disciplinar específico y sí haciéndolo al de las dimensiones características.

Las posibles aplicaciones tecnológicas de este tipo de sistemas cubren un amplio espectro que abarca por ejemplo áreas tales como electrónica, catálisis, sensores, reconocimiento molecular, adhesión, moléculas autoensambladas como sustratos modelos en estudios de biomoléculas en superficies, uniones selectivas de enzimas a superficies, microscopía de fuerza, metalización de materiales orgánicos, protección contra la corrosión, crecimiento

de cristales moleculares, alineación de cristales líquidos, dispositivos de pH, superficies patrón a escala nanométrica, entre otras [1–5]. Es decir, existe un vastísimo campo a explorar que invita a un trabajo conjunto de investigación básica y aplicada en sinergia entre áreas disciplinares diferentes.

Esta tesis se enmarca en este espíritu y en particular en el problema de la comprensión desde el punto de vista básico de fenómenos de adsorción/desorción de posibles contaminantes volátiles presentes en efluentes gaseosos de procesos de combustión y en materiales muy frecuentemente usados en construcciones civiles y domiciliarias.

1.2. Breve análisis de la principal bibliografía relacionada.

En las últimas décadas ha crecido notablemente el interés por desarrollar catalizadores estructurales, que pueden ser utilizados en los sistemas de eliminación de contaminantes en efluentes de fuentes móviles y fijas [6]. De este modo, se pretende mejorar significativamente la eficiencia de los procesos y armonizar así las exigencias de crecimiento económico con la preservación del medio ambiente. Los catalizadores de tres vías usados en fuentes móviles como los automóviles, han disminuido la contaminación debida a la emisión de NO_x y CO_x [7–9] pero no evitan la emisión de determinados hidrocarburos (HCs) productos de combustión incompleta [10–12]. Muchas de estas especies químicas (compuestos aromáticos, parafinas, olefinas, etc.) son tóxicas para la salud y además son la principal fuente de reacciones fotoquímicas en la atmósfera produciendo riesgos ambientales diversos. En consecuencia, el control de la emisión de compuestos orgánicos es un problema ambiental no resuelto todavía que obliga a los fabricantes de catalizadores a focalizar la investigación en esta temática. Una posible solución consiste en la combinación de adsorbentes que funcionen como trampas de HCs. La combinación de las propiedades adsorbentes de materiales con tamaño de poro controlado (micro- y mesoporos) con la actividad catalítica que poseen los cationes intercambiados, tales como Co, Fe, In, Cs, Na, etc., ofrece un sistema promisorio capaz de adsorber HCs a temperaturas bajas [13–15].

El estudio de la adsorción de benceno en faujasita, mostró que el aromático puede adsorberse sobre los cationes en diferentes sitios de la zeolita [16, 17]. Además, se observó que la localización depende del balance entre la acidez del catión y la basicidad del oxígeno y de la carga [18, 19]. Keiji Itabashi y colaboradores [20] realizaron estudios

de síntesis y propiedades características de Rb-mordenita, encontraron que las capacidades de adsorción de agua y benceno en Rb-MOR son menores que las Na-MOR con las mismas relaciones de Si/Al, lo atribuyen a que los cationes de Rb contienen un diámetro iónico más grande lo que disminuye el volumen de poro eficaz de la Rb-MOR. Estudios ab initio de la adsorción de benceno en MOR (sílice pura) y MOR (ácida), arrojaron que la fuerza de la adsorción se correlaciona directamente con la distorsión estructural local de la red zeolítica, especialmente del sitio ácido. Sólo si se produce una fuerte adsorción, la propia molécula es ligeramente deformada [21]. Se puede decir que diferentes factores influyen en el proceso de adsorción-desorción, tales como la estructura de la zeolita, la relación Si/Al y el potencial iónico del catión intercambiado, así como también la basicidad y geometría del hidrocarburo. Los diferentes estudios realizados obtuvieron conclusiones significativas que relacionan la eficiencia en la separación con las propiedades ácido-base de las zeolitas. Y donde se propone la existencia del balance entre la electronegatividad promedio de la estructura y la basicidad del compuesto aromático (relacionado con los electrones π) [22–24].

1.3. Aspectos significativos de la tesis.

El problema de HCs volátiles potencialmente contaminantes no sólo se presenta en la emisión de gases de motores de combustión. En la industria de la construcción, la amplísima variedad de nuevos productos y técnicas arquitectónicas ha hecho que aparezca un nuevo concepto, el de “edificio enfermo” o el del “síndrome del edificio enfermo”, que -según la definición de la Organización Mundial de la Salud- resume las posibles patologías que pueden sucederse de la exposición a estos nuevos materiales y tipos de construcción en ambientes cerrados. El concepto es amplio e incluye aspectos de mala acústica, iluminación, presencia de ácaros, microorganismos, partículas en suspensión y también la inevitable emanación de gases como formaldehído o tolueno presentes en una variedad de productos.

Dado este panorama, es claro que el estudio sistemático de procesos de adsorción /desorción de hidrocarburos es un tema de importancia actual y como el desarrollo académico de materiales estructurados es muy escaso y existe poca información en la literatura resulta una temática particularmente interesante de abordar desde su conocimiento básico hasta el de las posibles aplicaciones y soluciones tecnológicas.

Desde el punto de vista teórico existen muchos tópicos interesantes sobre los cuales progresar. Atendiendo al tiempo esperado de realización de la tesis de Maestría en

Tecnología Química, como una aproximación al problema general presentamos aquí resultados sobre la adsorción de un hidrocarburo aromático, el tolueno, sobre una zeolita en particular, la mordenita (MOR) dopada con cationes de sodio.

Se analizaron detalladamente los sitios preferenciales de adsorción y la geometría de las moléculas de tolueno adsorbidas, así como también se cuantificaron las energías de adsorción y estados vibracionales en distintas condiciones de orientación cristalina. Para esto se aprovechó la experiencia que tiene el grupo en el uso y manejo de programas estándar de cálculo de propiedades químico-cuánticas tales como GAUSSIAN03 [25] y códigos del tipo ab-initio como FIREBALL [26–29] el cual está orientado a realizar cálculos de primeros principios de sistemas periódicos en el marco de la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT).

El código GAUSSIAN03 es el programa más utilizado internacionalmente para realizar cálculos químico-cuánticos de moléculas. Permite utilizar diferentes opciones de aproximación teóricas que van desde los métodos semiempíricos, hasta la Teoría de la funcional de la densidad (DFT) con numerosas opciones para el potencial de intercambio y correlación, pasando por métodos Hartree-Fock con correcciones que incorporan efectos de correlación. También ofrece la posibilidad de explorar diferentes bases atómicas (escritas como combinación de funciones gaussianas), orientadas en cada caso a describir propiedades moleculares específicas. Además, su nueva versión permite el cálculo directo de otras propiedades como por ejemplo los modos vibracionales que pueden ser detectados a través de experimentos de espectroscopía infrarroja.

Por otra parte, FIREBALL permite realizar cálculos de sistemas periódicos aprovechando la potencia teórica del teorema de Bloch aplicado a sólidos cristalinos tridimensionales. Dentro de un esquema DFT, utiliza funciones atómicas numéricas resueltas en una esfera de potencial infinito, de modo que para distancias mayores al radio de la esfera las funciones se hacen idénticamente nulas. Esto conlleva a que existan menos solapes entre las funciones base y en este sentido se transforma en un esquema del tipo ‘tight-binding’ que acelera enormemente los tiempos de cálculo a la vez que permite considerar un mayor número de átomos en el sistema a estudiar. Esta característica se torna trascendente para el estudio de materiales complejos como lo son las zeolitas y las moléculas por ellas adsorbidas. Como producto del análisis de este problema progresamos en la comprensión de los sistemas actualmente logrados experimentalmente [30, 31], lo cual asegura un buen punto de partida para el diseño de nuevos dispositivos con combinaciones molécula-sustrato susceptibles de ser aplicadas en catálisis y adsorción.

Objetivos Generales

Estudiar a partir de criterios de primeros principios el problema de adsorción de diferentes moléculas, fundamentalmente orgánicas, sobre superficies de distinta naturaleza (principalmente zeolitas) con el doble propósito de progresar en la comprensión básica del fenómeno de adsorción y establecer un punto de partida para el diseño de nuevos materiales y dispositivos susceptibles de ser aplicados como adsorbentes de moléculas orgánicas aromáticas potencialmente contaminantes del ambiente.

Objetivos Específicos

- Estudiar desde el punto de vista teórico sistemas periódicos combinados NaMOR /tolueno que puedan ser utilizables en problemas de catálisis.
- Analizar la influencia de los cationes de Na sobre la adsorción del tolueno en MOR.
- Estudiar las interacciones que el tipo estructural aromático ejerce en el proceso de adsorción en la MOR, a través del análisis de propiedades electrónicas como densidad de estados y densidad de carga.
- Cuantificar las energías de adsorción y estados vibracionales en distintas condiciones de preparación de las muestras.

Capítulo 2

Aspectos Generales

2.1. Zeolitas.

Las zeolitas son materiales nanoporosos ampliamente utilizados en la industria del petróleo para diversos procesos catalíticos [32]. A pesar de la importancia tecnológica que tienen las zeolitas, aún existen preguntas abiertas sobre la naturaleza física y química de los procesos de adsorción, difusión y catálisis mediados por estos materiales [33].

El término de zeolitas apareció en el escenario científico a mediados del siglo XVIII, cuando el científico sueco Axel Frederik Cronstedt informó acerca de un comportamiento interesante de un nuevo mineral. Tras un rápido calentamiento del material cobró vida. Sus partículas comenzaron a “bailar” y burbujas de gas fueron liberadas. Combinando las palabras griegas *zein*, “hervir” y *lithos*, “piedra”, llamó zeolita a este mineral [34]. El investigador no podía prever que lo que descubrió y nombró posteriormente sería tan ampliamente aplicado a muchos procesos importantes como la separación de gases, de ablandamiento de agua, la catálisis en el petróleo y química fina. Las zeolitas y materiales afines son ampliamente aplicados en diferentes campos tecnológicos. Ellos actúan como eficientes catalizadores heterogéneos, principalmente como ácidos sólidos, como adsorbentes, y como tamices moleculares en la separación de gases y purificación. Este amplio espectro de aplicaciones es resultado de la posibilidad de ajustar con bastante facilidad las propiedades químicas y físicas del material mediante la elección de una zeolita con el tamaño de las cavidades o canales del tipo requerido, y mediante la introducción de especies (cationes de intercambio) en la red zeolítica. Dependiendo del tipo de las especies introducidas, las propiedades fisicoquímicas y la reactividad del material resultante puede variar drásticamente. Por lo tanto, una profunda comprensión de su papel en el proceso químico es crucial para la racionalización de los comportamientos de estos materiales,

que pueden servir de base para el diseño de sistemas mejorados y novedosos [35].

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos de aluminosilicatos que contienen cavidades y canales de un tamaño molecular con una composición global similar a la de cuarzo o arena (SiO_2), pero con algunos de los átomos de silicio de la red sustituidos por aluminios. Su estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros TO_4 ($\text{T}=\text{Si},\text{Al}$), con átomos de silicio o aluminio en el centro, y los oxígenos (O) en los vértices. Estos tetraedros se enlazan por sus átomos de oxígeno formando una estructura poliédrica que constituye la estructura secundaria. Finalmente, estos poliedros se unen entre sí para formar la estructura terciaria compleja [36]. Los ángulos T-O-T pueden variar desde 130° a 170° , este valor va depender de la estructura a considerar y como esta la localización del átomo de oxígeno en ella, ver (Fig. 2.1).

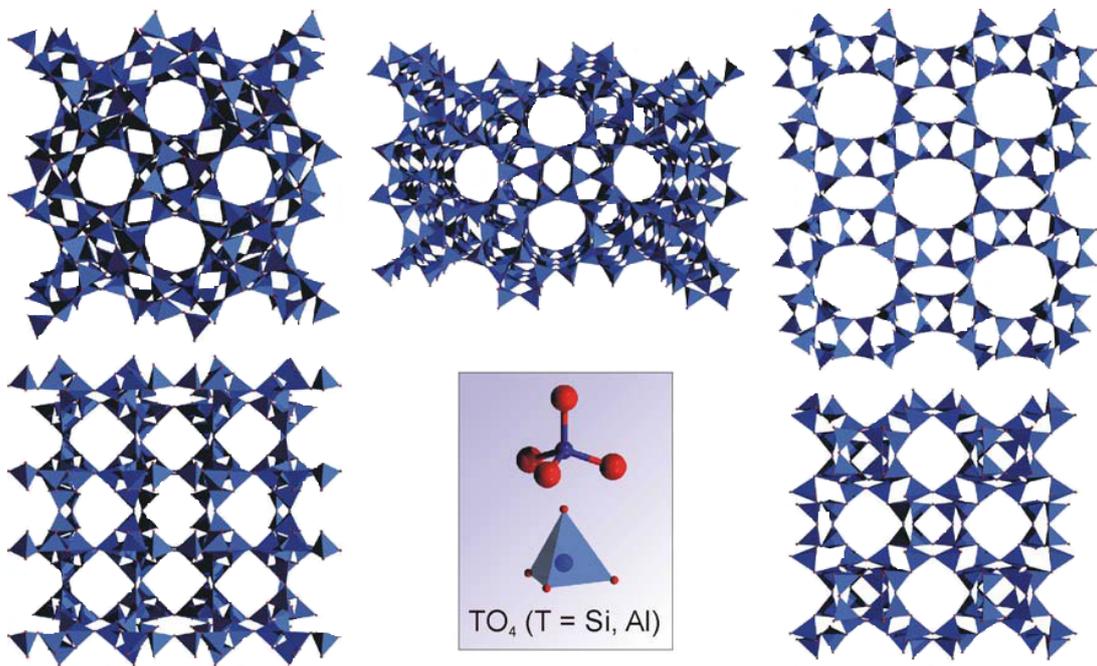


Figura 2.1: Posibles estructuras de zeolita formada a partir de tetraedros SiO_4 o AlO_4 .

Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación de silicio/aluminio son los que originan los diferentes tipos de zeolitas. En este proceso se van formando cavidades de diferentes tamaños, donde se alojan los cationes y las moléculas de agua que están conectadas entre sí por medio de aperturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye a un átomo de silicio de forma isomórfica proporciona a la red una carga negativa, la cual es neutralizada por las cargas positivas

aportadas por los cationes extra-red.

2.2. Aplicaciones de las Zeolitas.

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales. Una de ellas, la más amplia, es la catálisis heterogénea. Más antiguas, aunque también importantes, son las aplicaciones en intercambio de iones y separación de gases (adsorción) [37].

Catálisis: Las zeolitas son extremadamente útiles como catalizadores para muchas reacciones importantes con moléculas orgánicas. Las más importantes son craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos. Las zeolitas pueden promover una serie de reacciones catalíticas incluyendo ácido-base y reacciones del metal inducido. Las zeolitas también pueden ser catalizadores de ácidos y pueden usarse como soporte para metales activos o reactivos.

Las zeolitas pueden ser catalizadores selectivos en cuanto a la forma, tanto por la selectividad del estado de transición o por exclusión de reactivos competidores en base al diámetro de la molécula. También se han utilizado como catalizadores de oxidación. Las reacciones tienen lugar dentro de los poros de la zeolita, lo que permite un mayor grado de control del producto. Las zeolitas sintéticas son los catalizadores más importantes en las refinerías petroquímicas.

Intercambio de iones: Se considera una propiedad intrínseca de estos minerales pues es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. La capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes hace de éstas un medio excelente para estudiar los fenómenos de intercambio iónico, pero su importancia radica en que pueden modificar sus propiedades de adsorción (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos) y sus propiedades catalíticas. Esta propiedad permite su aplicación como ablandadores de agua, y el uso de zeolitas en detergentes y jabones. La capacidad de intercambio va a depender de:

- Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
 - Temperatura a la cuál se realiza el intercambio.
 - Características estructurales de cada zeolita en particular
-

- Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).

Adsorción: Es característica común de las zeolitas que al ser calentadas en vacío o en corriente de gas (N_2 , He, aire) pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie interna creada ($300-800 \text{ m}^2/\text{g}$), las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades.

Las zeolitas se usan para la absorción de una gran variedad de compuestos. Esto incluye aplicaciones en secado, purificación y separación. Pueden remover agua a presiones parciales muy bajas y son unos desinfectantes muy efectivos, con capacidad de más de un 25 % en peso con agua. Pueden extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y separar gases de una mezcla.

Una propiedad de las zeolitas es su capacidad para la separación de gases. La estructura porosa de las zeolitas puede utilizarse como “tamiz” para moléculas con un cierto tamaño permitiendo su entrada en los poros. Esta propiedad tamiz puede verse afectada por la deshidratación y el calor. El calentamiento puede producir distorsiones en la red y aumentar el volumen vacío de los canales, mientras que la deshidratación provoca un intercambio de cationes y los cambios posteriores en la distribución de carga en el interior de la estructura.

2.3. Mordenita.



Figura 2.2: Aerosoles dentro de una cavidad.



Figura 2.3: Mordenita de Italia.

En la familia de zeolitas, la mordenita es una de las más abundantes en depósitos volcánicos alterados, se encuentra en rocas ígneas (riolita, andesita y basalto), formando

vetas y cavidades amigdaloides. También se encuentra en los sedimentos marinos, como en los Urales y en los diques donde el agua ha atacado y alterado vidrios volcánicos. Se asocia con otras zeolitas tales como estilbita y heulandita [38].

2.3.1. Estructura de mordenita (Si-O).

Pertenece al grupo espacial de simetría $Cmcm$ con un sistema unidimensional de canales (Fig. 2.4). Los principales canales de sorción están formados por anillos de doce miembros de $[TO_4]$ tetraedros. Los anillos son de forma elíptica y tienen aberturas efectivas de $(6.5 \times 7.0)\text{Å}$, así como canales secundarios constituidos con 8 oxígenos de $(2.6 \times 5.7)\text{Å}$. Las dimensiones de la celda unidad son $a = 18.094\text{Å}$, $b = 20.516\text{Å}$, $c = 7.524\text{Å}$ y con $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$, y contiene 144 átomos/celda (48 Si y 96 O) [39]. Es posible, sin embargo, construir una pequeña celda monoclinica primitiva de 72 átomos (24 Si y 48 O) [40].

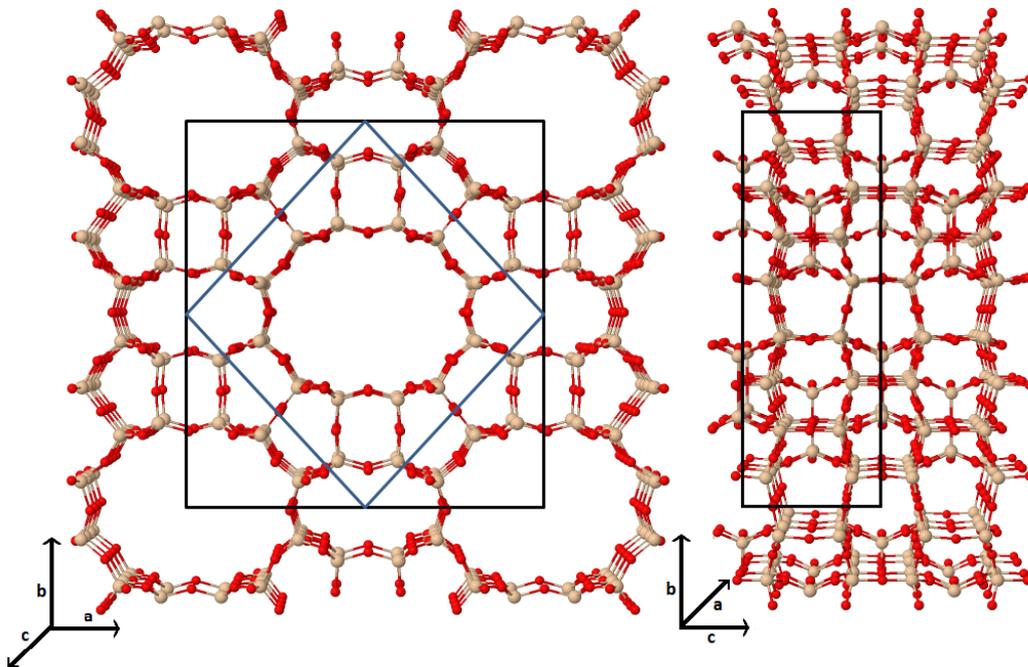


Figura 2.4: Estructura de la mordenita. Celda unidad (línea negra) y celda primitiva (línea azul).

2.3.2. Estructura de NaMOR.

Para llegar a la estructura de la NaMOR se requiere una sustitución de Si por Al y un dopaje con sodio. A continuación se detallan aspectos importantes a tener en cuenta:

Relación Molar Si/Al.

Como se ha dicho una sustitución de átomos de Si de la red por átomos trivalentes causa un reacomodo local de distancias y ángulos de enlace. Estos cambios en la geometría son posibles debido a los pequeños cambios de energía involucrados en la variación de los ángulos T-O-T, ya que el enlace Al-O (1,74Å) es más largo que el enlace Si-O (1,60Å). La relación de proporcionalidad molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, es determinante en la producción de la zeolita, estableciendo así el cociente de proporción molar Si/Al presente en la estructura cristalina de la zeolita, y por consiguiente en el tipo de zeolita obtenida en el sólido resultante debe ser mayor que o igual a uno [41]. La disposición de los T-átomos sigue la regla Löwenstein [42], que establece que sólo los estados de Si-O-Si y la vinculación de Si-O-Al, está autorizado, mientras que las uniones Al-O-Al no pueden ocurrir.

Sustitución de Si por Al.

El sistema zeolítico compuesto sólo por grupos $\text{SiO}_4(\text{T}=\text{Si})$ es eléctricamente neutro. La sustitución en la estructura cristalina de una zeolita de un átomo por otro de menor valencia (Si^{4+} por Al^{3+}), da lugar a la aparición de una carga negativa en la estructura que debe ser neutralizada por un protón o un catión metálico. Estas cargas positivas y negativas generan el carácter ácido-base de las zeolitas, siendo los átomos de oxígeno cargados negativamente los centros básicos, mientras que el catión que compensa esta carga negativa de la estructura actúa como un ácido de Lewis. En las zeolitas básicas, por definición no protónicas, las cargas negativas de la red están compensadas por cationes metálicos, generalmente monovalentes (Li, Na, K, etc). De todo lo anterior se han realizado investigaciones tanto teóricas como experimentales para establecer la relación entre la actividad catalítica de las zeolitas con sus propiedades estructurales y electrónicas, tales como: la relación molar Si/Al, la acidez y la energía de protonación.

Para el estudio de la mordenita se han establecido cuatro sitios diferentes de tetraedros dentro de su celda unidad ver (Fig. 2.5), en ellos los sitios de T1 y T2 situados a lo largo de la parte del anillo de 12 miembros que se extiende en la dirección *b* están ocupadas por sólo Si, mientras que los sitios situados en los lados de el anillo paralelo a la dirección son 50/50 ocupado por Si y Al. Por lo tanto, un estiramiento de algunos enlaces $[\text{TO}_4]$

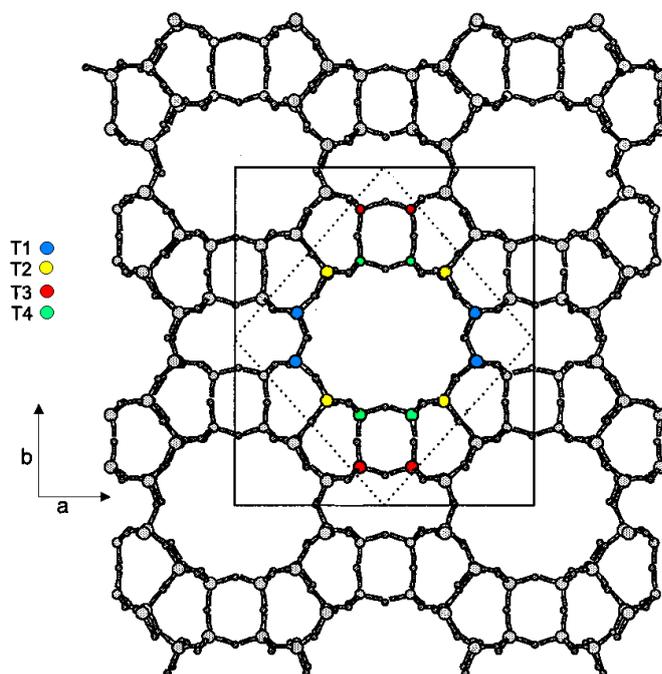


Figura 2.5: Identificación de los diferentes tipos de tetraedros en la MOR.

dilatara la red a lo largo de la direcci3n a . Lo mismo se aplica a la sustituci3n en los sitios de T3 en los anillos laterales, es decir, las dimensiones de la celda aumentan a lo largo del eje a , permanecen esencialmente sin cambios a lo largo del eje c , y est1n incluso ligeramente reducidas a lo largo del eje b . [43].

Se aclara que de ahora en m1s, cuando se haga referencia a MOR ser1 a una zeolita conformada por la uni3n de Si-O-Al y cuando hablemos de mordenita es aquella que solo est1 constituida por Si-O-Si.

Localizaci3n de los Cationes.

La estructura constituida por Si-O-Al (MOR) es r1gida pero, aunque los cationes no son parte integrante de esta red, su presencia y posiciones son muy importantes por varias razones. La secci3n transversal de los anillos y canales puede alterarse al cambiar el tama1o o la carga de los cationes, afectando a su vez significativamente el tama1o de las mol3culas que pueden adsorberse. Adem1s, un cambio en la ubicaci3n de los cationes modifica la distribuci3n de carga dentro de las cavidades y por tanto el comportamiento de adsorci3n y la actividad catal1tica. Por estas razones es fundamental el conocimiento de la localizaci3n de los cationes y las interacciones entre estos y la zeolita y/o los reactivos adsorbidos para llegar a comprender las estructuras y las propiedades catal1ticas de las

mismas.

En términos generales si variamos el contenido en aluminio o la naturaleza del catión que compensa la carga negativa que estos átomos de aluminio generan, puede modificarse la basicidad de una zeolita. Así, para un catión determinado, la carga en el oxígeno aumenta al aumentar el contenido en Al, debido a la menor electronegatividad del aluminio comparada con la del silicio. Esta menor electronegatividad hace que los electrones del oxígeno más cercanos a la estructura sean menos atraídos por el aluminio, es decir, los átomos de oxígeno del tetraedro AlO_4 presentan una mayor densidad de carga negativa.

Para las zeolitas con estructura MOR existe, en principio, cinco posiciones disponibles donde pueden situarse los cationes que compensan las carga negativa [44] (véase Fig. 2.6) aunque, aceptando lo propuesto por Wichterlova y colaboradores [45], los sitios más accesibles serán los sitios A, E y en menor medida el etiquetado con la letra D.

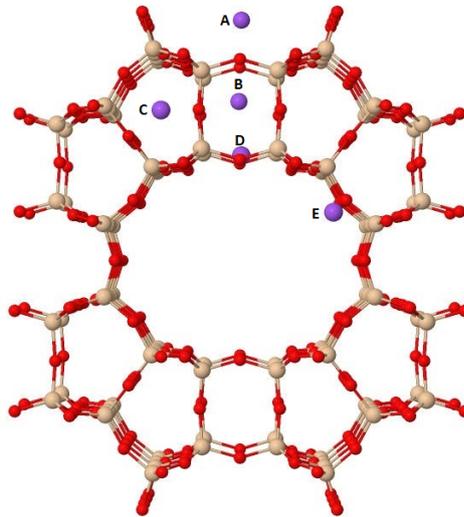


Figura 2.6: Estructura de MOR. La región seleccionada es la simetría de celda unidad.

Los cationes de sodio que se encuentran enlazados a la red cristalina de la MOR por interacciones electrostáticas, son los cationes compensadores de carga y los responsables de una buena cantidad de propiedades de estos materiales como la capacidad de intercambio iónico, eficiencia catalítica, entre otras.

2.4. Adsorción.

En términos generales, la adsorción puede definirse como un fenómeno superficial que consiste en la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gas (adsorbatos), debido a su concentración en la superficie de un sólido (adsorbente) [46].

Las zeolitas son materiales adsorbentes únicos, caracterizados por 20 % a 50 % volúmenes de huecos y superficies internas de varios cientos de metros cuadrados por gramo. La adsorción de moléculas en zeolitas puede ocurrir en la superficie exterior de cristalitos o en la superficie interior de los microporos, dependiendo de la geometría y las dimensiones de las moléculas, y del diámetro de los poros de la zeolita en cuestión. Las moléculas de diámetro cinético mayor que el diámetro de los poros no pueden pasar a través de las ventanas y entrar en el sistema de canales, que es la razón por la cual las zeolitas son también conocidos como tamices moleculares.

Existen dos tipos de procesos de adsorción: adsorción física y adsorción química.

La adsorción física es un fenómeno que tiene lugar siempre que se pone en contacto un sólido con un gas. Las fuerzas intermoleculares que intervienen son las que provocan la separación de los gases reales del comportamiento ideal y la condensación de los vapores (fuerzas de Van der Waals y fuerzas dipolo-dipolo). La adsorción química es un fenómeno más selectivo y las fuerzas intermoleculares que intervienen son enlaces químicos. En esta serie de procesos que ocurren en el interior de las zeolitas, a través de los cuales los reactivos se convierten en productos, la adsorción de moléculas en la superficie interna representa un primer paso importante de dichos procesos.

2.4.1. Estudio de adsorción de hidrocarburos lineales.

La adsorción de hidrocarburos en zeolitas es un proceso de continua atención tanto por parte de experimentalistas como de teóricos. Los datos experimentales indican que la energía de adsorción de hidrocarburos (propano= 49 kJ/mol, n-butano= 60 kJ/mol, isobutano= 47.5 kJ/mol, etc) [47] es mucho más pequeña que la correspondiente a moléculas polares (NH_4^+ = 170 kJ/mol) [48–50]. Benco y col. [51] realizaron un estudio DFT de primeros principios de la adsorción de hidrocarburos lineales en zeolitas. Ellos mostraron que en una zeolita puramente silícea la adsorción del hidrocarburo se realiza por el contacto entre los oxígenos puentes y los átomos de hidrógeno del hidrocarburo, formando puente de hidrógeno $\text{Si-O} \cdots \text{H-C}$. En cambio en una zeolita protonada, la interacción ocurre entre el grupo ácido de Brønsted de la zeolita y un átomo de carbono del hidrocarburo, formando un enlace $\text{O-H} \cdots \text{C}$. Las energías de adsorción calculadas para el contacto entre la molécula de hidrocarburo y los clusters zeolíticos revelan que la fuerza de la interacción $\text{O-H} \cdots \text{C}$, que ocurre en el segundo caso, es mayor que la de la interacción $\text{C-H} \cdots \text{O}$.

2.4.2. Estudio de adsorción de compuestos aromáticos.

A lo largo de la historia se han ido dando distintas definiciones del “carácter aromático” de un compuesto, todas ellas parecen coincidir en que para considerar una sustancia aromática debe tener nubes cíclicas de electrones π deslocalizadas por encima y por debajo del plano de la molécula, además, estas nubes deben contener un total de $(4n+2)$ electrones π por anillo. El anillo aromático presenta una gran estabilidad debido a las formas resonantes que tiene, por lo que la distancia de enlace es intermedia entre la de un doble enlace y un enlace sencillo. El compuesto aromático más importante es el benceno y a partir de él se pueden estudiar la gran mayoría de los compuestos aromáticos.

La interacción del anillo aromático con los diferentes tipos de zeolitas ha sido estudiada por diferentes técnicas, como espectroscopía infrarroja (IR) [52], ultravioleta visible (UV) [53,54], resonancia magnética nuclear (RMN) [55,56], etc. Son posibles dos formas de adsorción del anillo aromático sobre las zeolitas, en el catión y en el anillo de 12 miembros de estructuras tipo mordenita (Fig. 2.7). La interacción de la nube de electrones π con los cationes es bien conocida, debiéndose al carácter aceptor de electrones de los cationes. Sin embargo, la adsorción en el anillo de 12 miembros podría resultar de la interacción de los grupos C-H del anillo aromático con los seis átomos de oxígeno con carácter básico de la ventana. Esta localización se ha deducido a partir de estudios experimentales realizados con distintas técnicas (RMN, infrarrojo, etc.) y por cálculos teóricos [57].

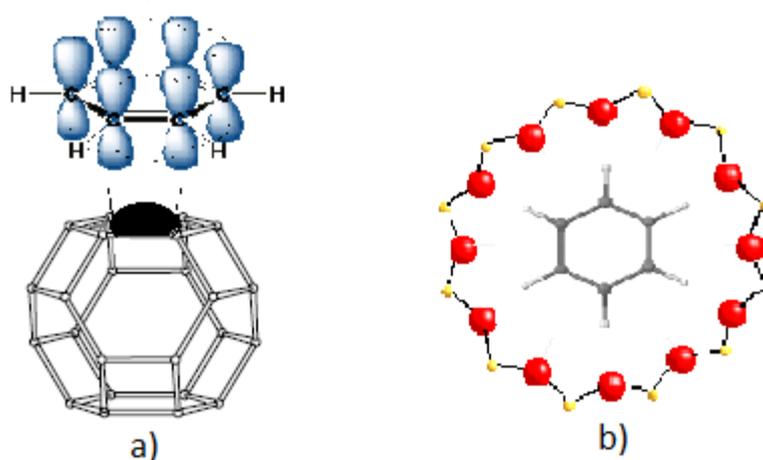


Figura 2.7: Interacción del anillo aromático con los centros de la zeolita: a) catión en una cara hexagonal con los electrones π del benceno; b) los oxígenos con los CH del benceno.

Estudios FTIR de adsorción de tolueno en mordenita modificada con cesio, sodio o protones reveló que las muestras de tolueno en la estructura que contiene sodio comparada con la protónica, posee una mayor estabilidad térmica [30]. Este comportamiento es atribuido a una mayor afinidad del tolueno por los iones sodio que por los protones. Además, analizando el proceso de desorción del hidrocarburo, se determinó que el agregado de Cs aumenta la capacidad de retención del hidrocarburo en el sólido a temperaturas elevadas. Mediante estudios DFT se encontró que el catión de compensación de carga en los clusters estudiados influye fuertemente en la energía de interacción entre el tolueno y la mordenita, siendo mayor en muestras sódicas que en muestras protónicas [30].

Capítulo 3

Método Computacional

Como se ha descrito anteriormente, las zeolitas son materiales inorgánicos muy complejos, con un amplio rango de aplicaciones. En el estudio de estos materiales y de las reacciones y procesos asociados a ellos, juegan un rol fundamental los métodos teóricos y computacionales. Un primer objetivo de los métodos teóricos está dirigido reproducir las estructuras conocidas de zeolitas, es decir, modelar adecuadamente las estructuras, para luego investigar la estabilidad y propiedades estructurales de nuevas zeolitas. Estos cálculos pueden usarse para asistir al refinamiento de las estructuras en los estudios experimentales.

Diversos métodos teóricos pueden aplicarse satisfactoriamente al estudio de adsorción en zeolitas. Conociendo las fuerzas que actúan entre la molécula adsorbida y la red zeolítica, puede localizarse computacionalmente la posición del mínimo de energía de la molécula adsorbida en el interior del poro de la zeolita, con la única limitación de que sólo constituye una representación estática del sistema emulado. Excepto a muy bajas temperaturas, las moléculas adsorbidas son móviles.

El procedimiento de modelar un catalizador mediante la utilización de un cluster con la estructura geométrica del sitio activo ha resultado ser una potente herramienta en la determinación de energías de adsorción, el desplazamiento de las frecuencias de vibración de adsorbatos o de los niveles electrónicos internos de los átomos del sólido, o en la interpretación cualitativa de diversas reacciones catalíticas. Sin embargo, la utilización de agregados presenta inconvenientes derivados de los efectos de borde.

La catálisis heterogénea, que involucra la etapa de reacción química (disociación y recombinación), sólo puede estudiarse por medio de métodos *ab initio* debido a que los campos de fuerzas disponibles no son capaces aún de describir la ruptura y formación de enlaces químicos.

3.1. Ecuación de Schrödinger.

Los sólidos y las moléculas están formados por un gran número de núcleos atómicos y electrones cuyo comportamiento obedece a los principios de la mecánica cuántica. Por lo tanto, para determinar valores de energías y otras propiedades físicas relacionadas se deberá resolver la ecuación de Schrödinger del sistema [58]:

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

donde E es la energía total del sistema. \vec{r} resume las coordenadas electrónicas y de espín de las que depende la función de onda ψ y H es el hamiltoniano, dado por:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e}, \quad (3.2)$$

en la que \hat{T}_n es el operador de energía cinética nuclear, \hat{T}_e el de energía cinética electrónica, \hat{V}_{e-n} es el operador de atracción electrón-núcleo de energía, \hat{V}_{n-n} y \hat{V}_{e-e} los operadores de repulsión núcleo-núcleo y electrón-electrón respectivamente.

Su solución exacta no es posible para sistemas con más de un electrón por lo que los métodos utilizados en el cálculo de estructuras electrónicas se caracterizan por diferentes aproximaciones matemáticas utilizadas en la resolución de esta ecuación.

El enfoque de Born-Oppenheimer [59], es la primera aproximación hecha en casi todos los cálculos de mecánica cuántica ya que nos permite la separación del movimiento de núcleos y electrones. Este tratamiento es razonable dado que la masa de un núcleo es muchas veces mayor que la de un electrón y, por lo tanto, se mueve muy lentamente con respecto a los electrones. Es posible, entonces, separar la función de onda total en una función de onda electrónica y una nuclear.

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi(\vec{r})\chi(\vec{R}), \quad (3.3)$$

con lo que el hamiltoniano electrónico, H^e para un sistema molecular puede ser separable como:

$$H^e(\vec{r}, \vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E^e(\vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (3.4)$$

La función y su autovalor $E^e(R)$ son paramétricas en las posiciones nucleares. El autovalor $E^e(R)$ actúa como la energía potencial en la que se resuelve la dinámica de los núcleos

$$H^n(\vec{R})\chi(\vec{R}) = (\hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + E^e(\vec{R}))\chi(\vec{R}) = E\chi(\vec{R}). \quad (3.5)$$

Si a la ecuación precedente se la reinterpreta como una ecuación en la que la variable \vec{R} es clásica, el potencial $E^e(\vec{R})$ más el potencial de interacción núcleo-núcleo definen las fuerzas que dominarán una dinámica newtoniana que describe la evolución de los núcleos para condiciones de energías cinéticas, temperaturas o energías totales adecuada y previamente fijadas [26].

3.2. Teoría del Funcional Densidad (DFT).

Estudiar las interacciones entre adsorbatos y superficies es calcular la ecuación (3.4), es decir, calcular las propiedades de los electrones en presencia de los núcleos fijos en sus posiciones y de los otros electrones presentes. La teoría de la funcional de la densidad (DFT, *Density Functional Theory*) es una alternativa para calcular las propiedades electrónicas de sistemas de muchos átomos que ha sido profusamente utilizada en las últimas décadas debido a que conjuga simpleza en su implementación, precisión en los resultados y economía de tiempo y de recursos de cálculo [58–60].

La idea central de DFT es que la energía de un sistema de electrones puede ser escrita en términos de la densidad electrónica en un punto particular \vec{r} del espacio, $\rho(\vec{r})$. La energía electrónica E es dada como un funcional de la densidad electrónica, denotada como $E[\rho]$, de tal manera que para una densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, hay una sola energía correspondiente.

Hohenberg y Kohn demuestran que la energía del estado base y todas las propiedades electrónicas del estado base son determinadas únicamente por la densidad electrónica [61]. Sin embargo, este teorema no muestra la forma de la dependencia funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica, solamente demuestra la existencia de la correspondencia biunívoca entre las propiedades electrónicas del sistema y la densidad electrónica.

Kohn y Sham en vez de ver el sistema como un grupo de n partículas interactuantes lo llevan a un sistema de n partículas no interactuantes [62], es decir que en lugar de resolver una ecuación de n partículas se resuelven n ecuaciones de una partícula.

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{xc}[\rho_1] \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (3.6)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \hat{V}_{e-n} + \hat{U}[\rho] + V_{xc}[\rho_1] \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1)$$

donde los orbitales espaciales $\psi_i (i = 1, \dots, n)$ son los orbitales llamados de Kohn-Sham y ε_i sus energías, \hat{V}_{e-n} es el potencial electrón-núcleo, $\hat{U}[\rho]$ representa el potencial clásico de Coulomb y $V_{xc}[\rho]$ es el potencial de intercambio y correlación, el cual es calculado de la energía de correlación e intercambio

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (3.7)$$

La densidad electrónica exacta del sistema base esta dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.8)$$

donde la suma se realiza sobre todos los orbitales de Kohn-Sham. Kohn y Sham muestran que la energía electrónica del estado base E de un sistema de n electrones se puede escribir como:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}_1 - \sum_{\alpha=1}^N \int \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_\alpha|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + \int \hat{V}_{e-n}(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + U[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

El primer término es la energía cinética de los electrones, $T_s[\rho]$. El segundo representa la interacción electrón-núcleo donde la suma es sobre los N núcleos. El tercer término es la interacción clásica de Coulomb $U[\rho(\vec{r})]$. El último término es la energía de correlación e intercambio del sistema, que es también una funcional de la densidad electrónica y tiene en cuenta todos los términos de interacción electrón-electrón no clásicos. Este término no se conoce exactamente.

Observemos que de las ecuaciones de Kohn-Sham (3.6) se puede despejar el término de la energía cinética $T_s[\rho]$ al realizar la suma sobre todos los orbitales:

$$T_s[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int \hat{V}_{e-n}(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \int \hat{U}[\rho] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int V_{xc} \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.10)$$

y reemplazando ésta expresión en la ecuación (3.9), la energía se puede escribir entonces en términos de los valores propios de energía de las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int \left[\hat{U}[\rho] - V_{xc}[\rho] \right] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + U[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (3.11)$$

Hasta este punto el desarrollo de la DFT es exacto, pero al no conocer el término de correlación e intercambio la resolución de un sistema en particular se debe realizar de manera aproximada, es por ello que los resultados finales difieren según sea la manera de calcular esta energía E_{xc} . Entre estas aproximaciones se tiene: aproximación de la densidad local (LDA, *Local Density Approximation*) [62], aproximación de espín (LSDA, *Local Spin Density Approximation*) [63], aproximación del gradiente generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) [64], potencial optimizado (*Optimized Effective Potential*) [65, 66, 66], entre otros.

La aproximación de densidad local supone que la densidad $\rho(\vec{r})$ del sistema varía muy lentamente con respecto a la posición, de esta manera E_{xc} esta dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}, \quad (3.12)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio y $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por electrón en un gas de electrones homogéneo. Tomando la derivada funcional de $E_{xc}^{LDA}[\rho]$, obtenemos el potencial de correlación e intercambio. Finalmente conocido este término se puede realizar el siguiente esquema iterativo (Fig. 3.1) y de esta manera dar un valor autoconsistente de la energía E_0 del sistema:

- i. Se postula un potencial $v_{eff} = \hat{V}_{e-n}[\rho] + \hat{U}[\rho] + V_{xc}$ razonable como punto de partida.
- ii. Se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuaciones (3.6)), encontrando de esta manera la densidad correspondiente.
- iii. Se calcula por medio de la densidad hallada el potencial externo.
- iv. Se vuelve a ii. hasta encontrar la autoconsistencia. Es decir se ha desarrollado la ecuación de valores propios por medio de la propuesta de Kohn y Sham.

Debido a las aproximaciones realizadas en el término de intercambio y correlación, la teoría DFT presenta algunos inconvenientes y problemas como por ejemplo:

- En algunos sistemas la energía calculada es más baja que la energía del estado base. Un ejemplo de esto es la energía para la molécula de agua (H_2O), la energía del estado base es -76.44 hartrees y la calculada es de -76.60 hartrees.
- La energía de correlación e intercambio tiene una corrección de autointeracción, es decir un término de interacción de los electrones consigo mismo. A causa de este

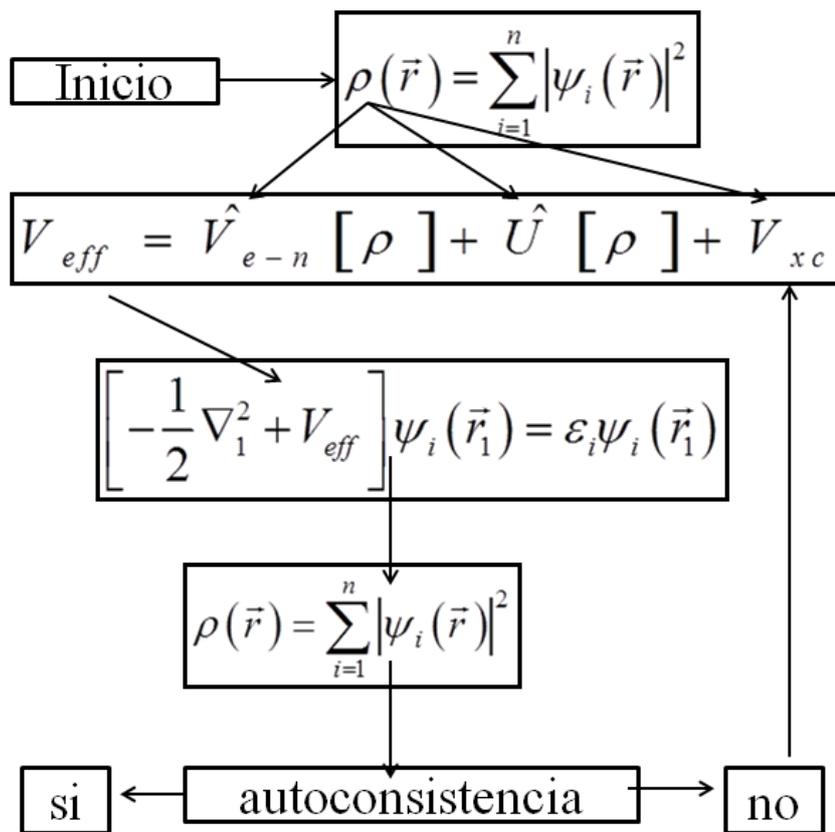


Figura 3.1: Manera de resolver autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham.

error las curvas de potencial dependientes de las distancias $U(\vec{R})$ a distancias internucleares muy grandes para algunos iones son incorrectas y se subestima muchas veces la interacción intermolecular en sistemas con transferencia de carga.

- Los gaps en los sistemas periódicos y las diferencias entre las energías del último orbital molecular ocupado y el primer orbital molecular desocupado (*HOMO* – *LUMO*) en moléculas son subestimados en general.

3.3. Funcional de Harris.

La DFT en algunos casos puede ser de difícil resolución, como por ejemplo, en el caso de la interacción entre átomos con superficies. Teniendo en cuenta ésta dificultad, Harris presenta un método para sistemas que se pueden separar en fragmentos que interactúan débilmente entre sí (Fig. 3.2) y en los que la energía de cada fragmento puede ser calculada por métodos DFT tradicionales (como los reseñados en la sección anterior).

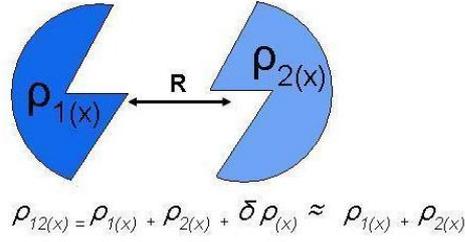


Figura 3.2: Sistema dividido en 2 fragmentos.

Si para cada uno de los fragmentos se conoce la densidad electrónica $\rho_k(\vec{r})$ con $k = 1, 2$ calculada con alguna aproximación típica de DFT, la energía para cada fragmento está dada por una expresión como la de la ecuación (3.11):

$$E[\rho(\vec{r})]_k = \sum_i \varepsilon_i^k - \int \rho_k(\vec{r}) \left[\hat{U}[\rho_k] - V_{xc}[\rho_k] \right] d\vec{r} + U[\rho_k(\vec{r})] + E_{xc}[\rho_k(\vec{r})]. \quad (3.13)$$

A su vez la energía del sistema completo dependerá de la densidad electrónica total, que en este caso se puede escribir como:

$$\rho_f(\vec{r}) = \rho_t(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}), \quad \text{con} \quad \rho_t(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r}), \quad (3.14)$$

donde $\delta\rho(\vec{r})$ debe ser lo suficientemente pequeña para que las correcciones cuadráticas sean despreciables. Este cambio en la densidad electrónica genera una corrección sobre el potencial externo y por lo tanto sobre la energía total del sistema, ya que cada uno de los términos de la energía total son funcionales de la densidad electrónica. Entonces la energía de los fragmentos interactuando y tomando las correcciones de orden $(\delta n)^2$ se puede escribir como:

$$E[\rho_t(\vec{r})] = \sum_i \varepsilon_i - \int \rho_t(\vec{r}) \left[\hat{U}[\rho_t] - V_{xc}[\rho_t] \right] d\vec{r} + U[\rho_t(\vec{r})] + E_{xc}[\rho_t(\vec{r})]. \quad (3.15)$$

Puntualmente lo que propone Harris es una simplificación de la teoría de DFT para sistemas que se puedan dividir por fragmentos acoplados débilmente. Este formalismo no es auto-consistente como sí lo es el esquema de Kohn-Sham, entonces se debe conocer previamente la densidad electrónica de cada uno de los fragmentos que minimiza la energía, ya sea por medio de DFT o de otro cálculo.

3.4. Programa FIREBALL.

El programa FIREBALL es una implementación del formalismo de la DFT que se usa para el cálculo de la energía total de fragmentos enunciada por Harris [67]. La eficiencia de los cálculos depende de la escogencia de la densidad electrónica inicial $\rho_t(\vec{r})$ y para esto el programa utiliza una densidad electrónica que es una suma de las densidades atómicas:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \rho_{\mu}(\vec{r}) = \sum_{\mu} a_{\mu} |\phi_{\mu}(\vec{r})|^2 \quad (3.16)$$

donde $a_{\mu}(\mu \equiv ilm)$ es la carga en el sitio atómico i , el orbital l y un número magnético cuántico m y $\phi_{\mu}(\vec{r})$ son los orbitales Fireball [26] y se obtienen al resolver numéricamente el problema atómico con la condición de frontera $\phi(\vec{r})|_{r \geq r_c} = 0$, donde r_c es el radio de corte dado para dicha función de onda. La densidad electrónica tiene simetría esférica alrededor de cada uno de los sitios atómicos, $a_{ilm} = a_{ilm'}$.

FIREBALL es una técnica a primeros principios tight-binding con dinámica molecular basado en una versión auto-consistente de la funcional de Harris. Dicha autoconsistencia se realiza sobre la densidad electrónica dada en la ecuación (3.16), en particular sobre los números de ocupación, de tal manera que los números de ocupación de entrada a_{μ}^{in} coincidan con los números de ocupación de salida a_{μ}^{out} [27].

Al tener un sistema que tenga n especies atómicas, se deben tener las n bases de los elementos para realizar el cálculo de las propiedades electrónicas del sistema. Una de las condiciones que se tiene para desarrollar las integrales es que dados dos orbitales atómicos cada uno con radio de corte r_{ci} y r_{cj} , si la distancia que hay entre ellos es mayor que $(r_{ci} + r_{cj})$ entonces algunos elementos de matriz h_{ij} y la matriz S_{ij} son cero. Determinando de esta manera dos tipos de regímenes: el régimen de campo cercano donde S_{ij} son diferentes de cero, y el régimen de campo lejano donde S_{ij} son cero.

Teniendo en cuenta estos dos regímenes los elementos de matriz h_{ij} se pueden escribir como la suma de los elementos de matriz de corto alcance h_{ij}^{ca} mas los elementos de matriz de largo alcance h_{ij}^{la} [26, 27]. Los elementos h_{ij}^{ca} contienen la contribución de la energía cinética, el pseudopotencial y la energía del operador de Hartree además del potencial de correlación e intercambio. Los elementos h_{ij}^{la} contienen la contribución de las integrales electrostáticas.

El programa realiza una grilla con los valores de las diferentes integrales y utiliza un sistema de coordenadas moleculares en el cual los átomos están separados una distancia d en la dirección z . La transformación a las coordenadas generales del sistema se realiza mediante rotaciones hechas a los orbitales como las tablas de Slater-Koster [68].

Una dificultad es la eficiencia del cálculo de las interacciones de intercambio y correlación con un esquema a primeros principios tight-binding. La implementación del FIREBALL calcula la contribución de los términos de correlación e intercambio de tal manera que sean una función de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ dada por (3.16). Para esto se hace uso de la aproximación de Sankey-Niklewski [26], con la mejora hecha por Horsfield [69] y Levi et. al. [70]. La idea básica es escribir los elementos de correlación e intercambio no lineales en términos de los elementos de matriz de $\rho(\vec{r})_{\mu\nu}$. Estos últimos son tabulados en grillas igual que con los demás términos de energía. Mayor detalle de esta aproximación se encuentra en la referencia de Sankey y Niklewsky [26].

Algunas deficiencias en el método de Sankey-Niklewski son:

- La densidad media $\rho(\vec{r})_{\mu\nu}$ no está definida en el caso donde el overlap es cero. Es decir, en los casos donde hay regiones negativas y positivas $\langle s|p_\pi\rangle$ ó con dos orbitales ortogonales del mismo átomo $\langle s|s'\rangle$.
- Los términos de on-site de la energía de correlación e intercambio $\langle \phi_\mu|E_{xc}|\phi_\mu\rangle$ son sobreestimados.

De este modo, para determinar el estado fundamental del sistema basta con realizar un esquema autoconsistente sobre el funcional de Harris para encontrar la densidad electrónica que minimiza el funcional de la energía. En este proceso, la energía total permanece constante, y lo que se busca es minimizar la energía potencial. Por lo tanto, la energía cinética irá creciendo con cada paso de tiempos. Si en un determinado momento encontramos que la energía cinética (o, lo que resulta equivalente, la temperatura) baja, esto querrá decir que la energía potencial estará subiendo, lo que quiere decir que en un paso previo se habrá situado cerca de un mínimo. En ese momento, FIREBALL fija a cero la temperatura, de modo que los átomos adquieren velocidad cero, y se vuelve a reanudar el proceso de búsqueda del mínimo. Esta dinámica también se utiliza para determinar, por ejemplo, la configuración atómica más estable de una superficie o para determinar cómo se modifica el entorno de los átomos cuando introducimos en el sistema algún tipo de defecto.

Al estar basado FIREBALL en el funcional de Harris, se pueden congelar fragmentos del sistema a estudiar, ya sea la posición o el centro de masa de estos fragmentos. Además, otra de las grandes ventajas de este programa es que sobre el cálculo electrónico tiene implementada una dinámica clásica en la que el movimiento de los átomos con el tiempo

es debido a las fuerzas que se calculan por medio del teorema de Hellman-Feynman [26]:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_i}, \quad \text{para cada átomo } i; \quad (3.17)$$

Así, los átomos se moverán a lo largo de trayectorias clásicas, pero las fuerzas que gobiernan esas trayectorias se obtienen de la estructura electrónica (es decir, cuántica) del sistema. La energía del sistema tendrá, pues, un término cinético y otro de energía potencial. La energía cinética define una temperatura del sistema, que podemos introducir y fijar a voluntad. Esto nos permitirá estudiar la evolución del sistema para unas condiciones iniciales dadas de velocidad de los átomos o de temperatura, y durante ese proceso podremos o no mantener fija la temperatura, es decir, se puede realizar una optimización de energía y geometría a $T = 0K$ siguiendo el método de los gradientes conjugados.

Resumiendo, el formalismo utilizado para el cálculo de energía tiene tres aproximaciones principales:

- Utiliza el funcional de Harris con una mejora haciéndolo auto-consistente.
- Los orbitales atómicos de valencia son calculados con el uso de pseudopotenciales. Estos orbitales atómicos tienen un radio de corte r_c , tal que la función de onda sea exactamente cero más allá de este radio, lo cual hace que el número de interacciones en el espacio se reduzca. La interacción de Coulomb y los términos de correlación e intercambio se incorporan haciendo uso de las aproximaciones estándar de la DFT.
- Todas las integrales de 1 y 2 electrones y de 2 y 3 centros son evaluadas antes de la simulación en una grilla de tres dimensiones y almacenadas en tablas que son leídas en el momento de calcular algún sistema.

3.4.1. Uso del programa FIREBALL-TG.

Para la realización de esta tesis se trabajó con el proyecto FIREBALL-TG [71] que es una versión derivada del paquete de simulación de Fireball. FIREBALL-TG ofrece varias diferencias con respecto al código original entre ellas:

- Nuevo formato de un único archivo de entrada *fireball.in* dividido en secciones (OPTIONS, OUTPUTS, QUENCH, MESH, TDS) en ellas se puede encontrar una lista de los parámetros definidos en el archivo y sus valores por defecto.
 - Nueva estructura de bucle interno que permite desacoplar tareas individuales.
-

- Cálculo de transporte de electrones basado en el método de la función de Green.
- Calcula RSED (Densidad de Electrones Espacio-Real)

El programa FIREBALL-TG conserva los tres módulos principales, los cuales se trabajan independientes pero están concatenados:

1. Módulo **begin**: Creación de las funciones de onda para cada elemento.
Teniendo el pseudopotencial de todas las especies químicas que requiera el sistema, se puede trabajar el módulo **begin**, el cual realiza el cálculo de las funciones de onda para cada elemento, resolviendo la ecuación de Schrödinger para un electrón. Para esto se debe saber cuáles son los radios de corte de cada uno de los orbitales, los electrones de valencia del elemento, y la opción para los términos de correlación e intercambio. En este módulo se puede decidir si se quiere calcular el sistema con estados excitados.
 2. Módulo **create**: Cálculo de las integrales.
Teniendo las funciones de onda para cada una de las especies químicas que integran el sistema a estudiar, se corre el módulo **create**. En este módulo se calculan las integrales de 2 y 3 centros siendo escritas en una grilla numérica. Estas tablas dependen del tipo de átomo, el valor del radio de corte r_c y el tipo de funcional utilizado para la aproximación de correlación e intercambio, es decir que sólo se necesita escribirlas una vez para un conjunto de especies atómicas dadas.
 3. Módulo **fireball**: Cálculo de las propiedades electrónicas del sistema en estudio y cálculo de la dinámica molecular.
Por último pasamos al módulo **fireball**. Para este módulo se debe conocer las características del sistema a trabajar, como son: posiciones de los átomos en la celda unidad, vectores de periodicidad del sistema y los puntos k de la primera zona de Brilluoin.
-

Capítulo 4

Adsorción de tolueno en NaMOR

En este capítulo se reportan cálculos de primeros principios de las propiedades electrónicas de NaMOR con tolueno adsorbido, densidad de estados y densidad de carga electrónica, para lo cual, primero se procedió con cálculos de optimización estructural de la MOR, NaMOR, tolueno y finalmente adsorción, usando el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con la aproximación de la densidad local (LDA), el cual se implementa en el software FIREBALL. Además con el programa GAUSSIAN03 se presentan cálculos del tolueno que van desde la optimización estructural, distancias de enlaces, hasta los orbitales moleculares de frontera.

4.1. Estabilización de la estructura de la mordenita (Si-O) y MOR (Si-O-Al).

Un primer objetivo del método teórico que se empleó está dirigido a reproducir la estructura de la MOR (Si-O-Al), es decir, modelando con un amplio número de átomos, nos apartamos de un cálculo tipo “cluster” (que involucra pocos átomos) para ir a uno con periodicidad que en realidad es la constitución de estas estructuras. El producto de estos cálculos (investigar su estabilidad y sus propiedades) pueden ser usados para asistir al refinamiento de estas estructuras en estudios experimentales.

En este trabajo de tesis, se consideran los parámetros de red de la celda unidad de la mordenita suministrada del *Database of Zeolite Structures* [72] $a = 18.256 \text{ \AA}$, $b = 20.534 \text{ \AA}$, $c = 7.542 \text{ \AA}$, eligiendo la celda monoclinica primitiva conformada solo por átomos de Si-O y asegurándonos que se cumpliera una periodicidad traslacional, (ver Fig. 4.1).

Se utilizó como herramienta el programa FIREBALL eligiendo la contribución de co-

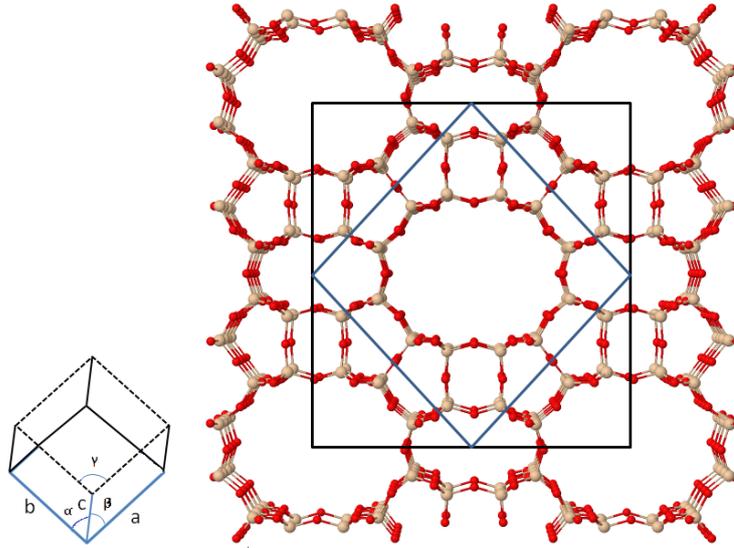


Figura 4.1: Estructura cristalina de la mordenita (*Database of Zeolite Structures*).

relación e intercambio con la aproximación (LDA) dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los efectos de los electrones del “core” y el núcleo se incorporan por medio de pseudopotenciales. El conjunto base son funciones atómicas localizadas (numéricas), las cuales son estrictamente iguales a cero mas allá de un radio de corte. Hemos seleccionado los siguientes radios de corte, r_s y r_p asignado a radios de corte para el estado s y p respectivamente (ver Tabla. 4.1).

Tabla 4.1: Radios de corte en unidades del radio de Bohr $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$.

ÁTOMO	$r_s (a_0)$	$r_p (a_0)$
O	3.5	3.7
Na	5.3	
Al	5.3	5.9
Si	5.0	5.2

Para determinar una estructura de equilibrio de la mordenita y MOR respectivamente, se realizaron cálculos de energía en función del volumen, permitiendo una relajación de todas las coordenadas atómicas dentro de celdas con parámetros de red modificados proporcionalmente. La relajación se hace dejando que el sistema evolucione con una dinámica cuántica, cuando pasa por un máximo de energía cinética hace un “quenching”, es decir, hace que las velocidades sean cero, lo que acelera la convergencia hacia un mínimo de energía potencial. Este proceso se repite hasta que la diferencia de energía y fuerza

total entre dos pasos sea menor que 10^{-4} eV/atom y 5×10^{-2} eV/Å, respectivamente.

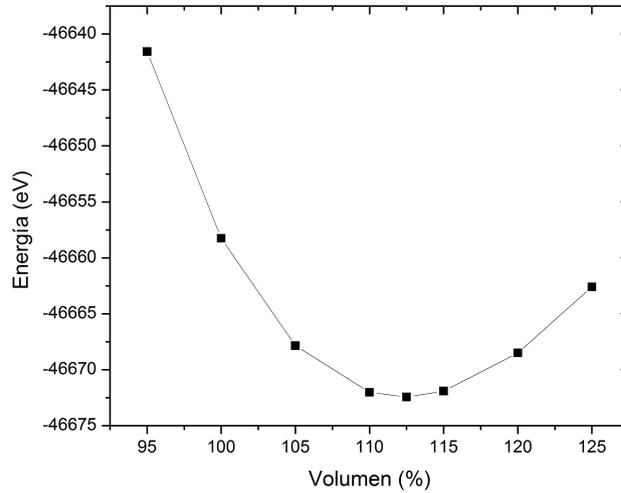


Figura 4.2: Curva de energía total vs volumen, mordenita con Si-O.

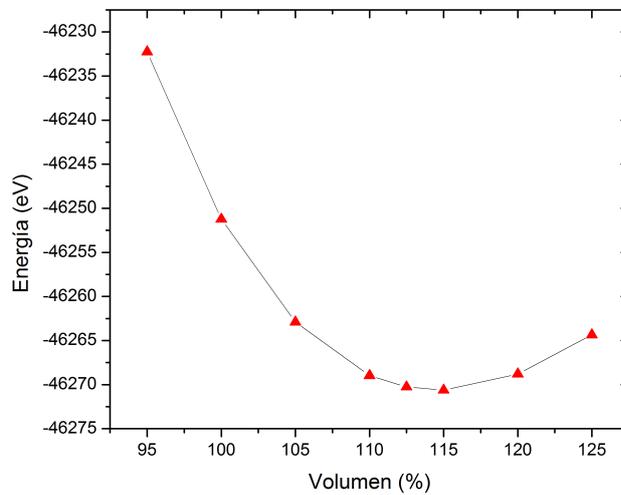


Figura 4.3: Curva de energía total vs volumen, MOR con Si-O-Al.

En las Figs. 4.2 y 4.3 se muestran las energías totales para 8 valores distintos de volúmenes de las estructuras mordenita Si-O y MOR Si-Al-O respectivamente. Los valores son resultado de una variación del volumen de un -5% hasta un 25% con respecto a los valores tomados de [72], la cual es representada como el 100% del volumen. En ellas se observa que la estructura más estable para la mordenita Si-O es 12.5% más grande y

para la MOR Si-O-Al encontramos un 15 %. También se observa que los valores en energía para una mordenita puramente sílice son menores que una que contenga aluminio.

Después de una optimización en volumen, los parámetros de la celda primitiva con Al son los siguientes: $a = b = 14.5629 \text{ \AA}$, $c = 15.7573 \text{ \AA}$, y $\gamma = 97^\circ$. Hay que aclarar que si bien se trabaja con la celda primitiva, se construyó una supercelda de ésta, mediante la duplicación de la celda primitiva a lo largo del eje c para su mayor estabilidad dando un total de 144 átomos. En la Fig. 4.4 se observa una vista frontal del anillo principal de la celda primitiva de la MOR constituida por 96 Oxígenos, 40 Silicios y 8 Aluminios; y en la Fig. 4.5 se puede observar su vista lateral.

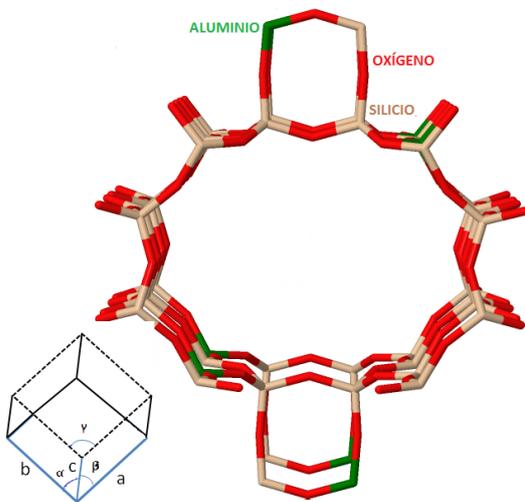


Figura 4.4: MOR celda primitiva duplicada en el eje c , vista frontal.

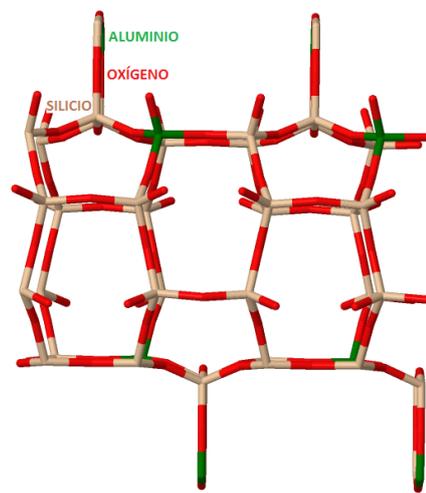


Figura 4.5: MOR celda primitiva duplicada en el eje c , vista lateral.

4.1.1. Incorporación de los Na^+ .

Como se indicó en el párrafo 2.3.2 la sustitución en la estructura cristalina de una zeolita de un átomo por otro de menor valencia (Si^{4+} por Al^{3+}), da lugar a la aparición de una carga negativa en la estructura que debe ser neutralizada por un protón o un catión metálico. Entonces, ya con una estructura estable, paso seguido es el dopaje con sodios para compensar la carga.

La MOR tiene una relación molar $\text{Si}/\text{Al} \geq 5$, es decir, que por cada 5 átomos de silicios habrá a lo sumo un átomo de aluminio. Si esta relación varía, también cambiará su contenido catiónico, cuanto menos átomos de aluminio haya habrá menos cationes intercambiables presentes. Para muchas aplicaciones prácticas de este tipo de materiales

zeolíticos se requiere que la concentración de cationes intercambiables sea la máxima posible. De este modo se eligió un valor de dopaje consistente con la fracción molar elegida corresponde a la Na_8 (la máxima cantidad de aluminio en la estructura) tomada directamente del trabajo de Meier [73]. Estos 8 sodios se encontrarán distribuidos a lo largo de nuestra celda primitiva duplicada.

Simoncic y Armbruster [74] reportaron que la distribución de aluminio entre los posibles sitios de T es mucho más equilibrado para un contenido de aluminio de 6, se puede esperar 1,3 Al en T1 y T4, 0,8 en T2, y 2 en T3.

Yasunori y colaboradores [75] investigaron las propiedades físico-químicas y estructurales de la zeolita MOR con un alto contenido en sílice se llevó a cabo usando técnicas computacionales, observando el cambio en el orden de la energía de estabilización no equivalentes en los cuatro sitios T cristalográficos, encontraron que el sitio T3 fue energicamente el más estable entre estos cuatro sitios independientemente de los modelos empleados. Concluyendo que el átomo de aluminio es preferentemente sentado en el sitio de T3 en la red de la MOR.

Experimentalmente, las posiciones de los cationes extra red no se determinan fácilmente. Además, hay una diferencia clara entre mordenitas naturales y sintéticas, debido a la diferente naturaleza de sus cationes extra red, como se ha demostrado recientemente [74]. En mordenitas naturales, predominan cationes de Ca y K, y en las zeolitas sintéticas generalmente se utiliza cationes de Na. Debido a la presencia de agua, las posiciones alrededor del 60% de los cationes de Na no pueden determinarse con precisión, siendo presumiblemente localizados principalmente en el canal principal [74].

Entre los reportes teóricos de Meier [73] hay dos posiciones de Na no equivalentes; un Na1 que se encuentra en el centro de los anillos 8 miembros (es decir, fuera de los principales canales), y Na2, probablemente situado dentro del canal principal. Schlenker y colaboradores [76] sugieren que los cationes Na2 se encuentran en el centro de los anillos de 8 miembros, la apertura de la entrada del canal principal de los anillos laterales.

Demut y colaboradores [43] estudiaron modelos periódicos DFT de NaMOR calculados con el programa de simulación vienna ab-initio VASP usando (LDA) y (GGA) como aproximaciones de correlación e intercambio. Después de la relajación estructural de $8(\text{Al}, \text{Na})/\text{celda-unidad}$, encontraron que los Na quedaron distribuidos en dos sitios diferentes; cuatro iones se colocaron en el centro del anillo de ocho miembros y cuatro restantes derivaron al segundo canal principal (anillos laterales de 8 miembros). Estas posiciones son comparables a los sitios B y D de las Figs. 2.6 y 4.6.

Para limitar el número de configuraciones posibles, realizamos cálculos de energía total “single-point” (hallar el valor numérico de la energía libre de formación) para cuatro modelos de celdas primitivas, variando las posiciones de aluminio (cumpliendo la regla empírica de Löwenstein [42] de no unir dos tetraedros $[\text{AlO}_4]$ vecinos), los cuales nos permitieron encontrar los sitios de mayor preferencia de estos sodios.

La siguiente descripción de posiciones se muestran en la Fig. 4.6.

- *NaMOR1*: cuatro cationes de Na se ubicaron entre los anillos de 12 y los de 4 miembros y cuatro más dentro de los anillos de 12, cercanos a un átomo de oxígeno (sitios D y E respectivamente).
- *NaMOR2*: cuatro cationes de Na entre los anillos de 12 y los de 4 miembros y cuatro más dentro de los anillos de 4, cercanos a un átomo de oxígeno. (sitios D y B respectivamente).
- *NaMOR3*: cuatro cationes de Na centrados en los anillos de 4 miembros y cuatro más entre los anillos de 12 y los de 6 miembros laterales (sitios B y D respectivamente).
- *NaMOR4*: cuatro cationes de Na centrados en los anillos de 4 miembros, dos Na dentro de los anillos de 5, cercanos a un átomo de oxígeno y dos más dentro de los anillos de 8 frontales y los de 4 (sitios B, C y A respectivamente).

Las energías calculadas nos indican que los modelos NaMOR3 y NaMOR4 en su dopaje con sodios (sitios marcados en la figura) y sustitución de aluminio en los sitios T1 y T3 son más favorables en comparación con el modelo NaMOR2 (sitios T2 y T3) y aun más con el modelo NaMOR1 (sitios T1 y T2). Esto nos corrobora que los cambios en la geometría de la NaMOR reflejan pequeños cambios de energía.

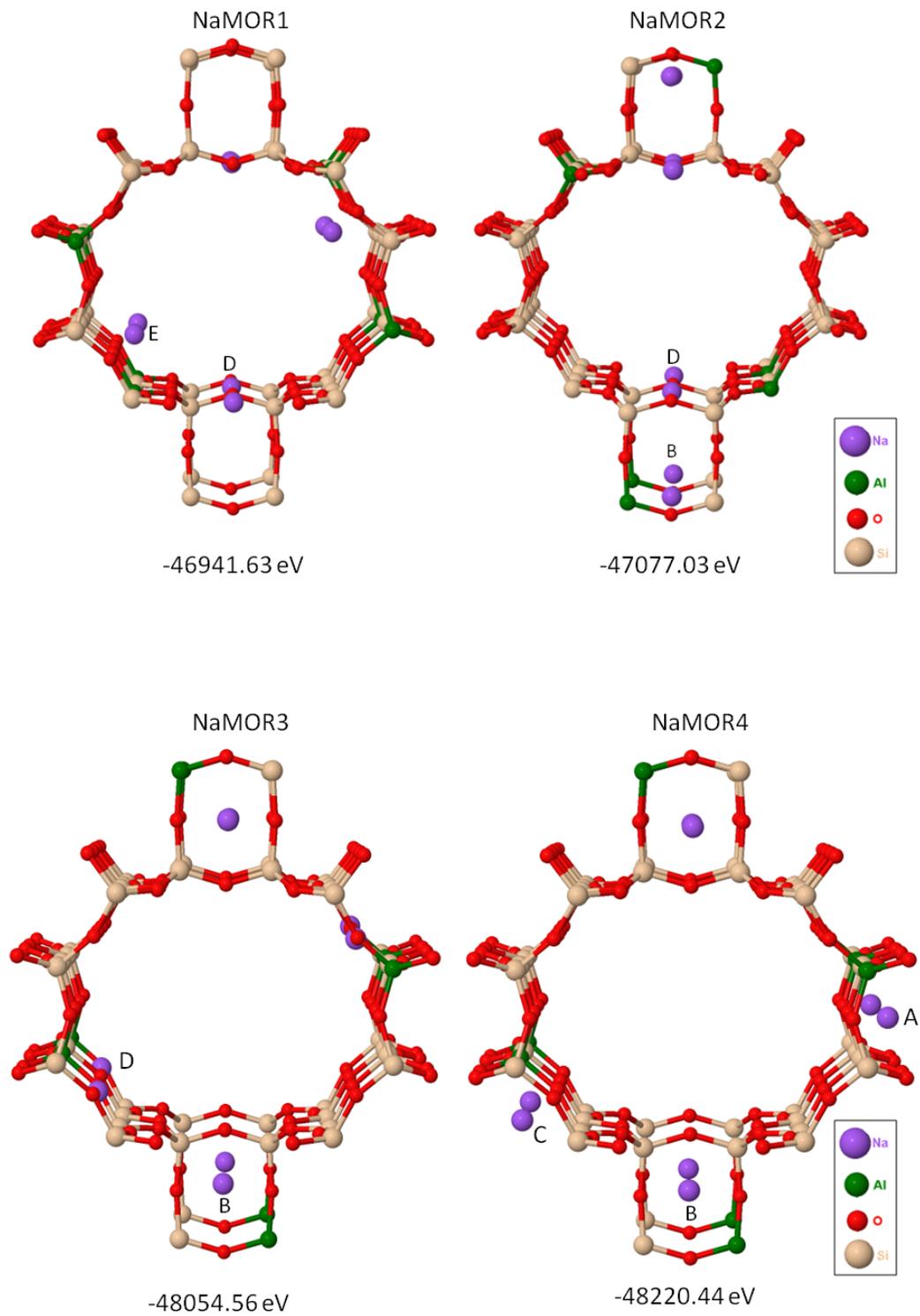


Figura 4.6: Modelos y energías (no optimizadas) de la celda primitiva de NaMOR.

4.1.2. Optimización de Estructuras NaMOR3 y NaMOR4.

De acuerdo a los resultados obtenidos, realizamos una optimización de las estructuras NaMOR3 y NaMOR4. En estas simulaciones, los sodios tienen libertad de: cambiar el centro de masa del sistema, rotación, distribución de velocidades y momentum total de traslación, garantizando la reversibilidad microscópica del sistema, mientras que los átomos que conforman la MOR (Si-O-Al) se mantienen congelados. De esta manera llegamos a que la optimización de las geometrías han convergido (estables).

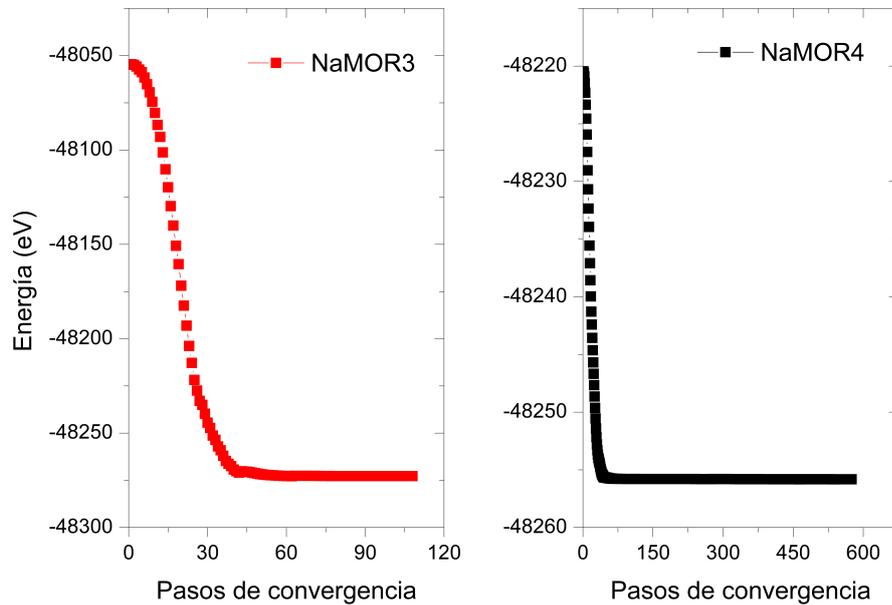


Figura 4.7: Convergencia de modelos NaMOR3 y NaMOR4.

En la Fig. 4.7 se muestra la evolución de la energía de las estructuras NaMOR3 y NaMOR4 en función de los ciclos de iteración, hasta encontrar las coordenadas donde los sistemas alcanzan la menor energía. La estructura NaMOR3 alcanzó la optimización en 105 ciclos de iteración y la estructura NaMOR4 tomó 580 ciclos.

Descripción de posiciones finales:

- *NaMOR3*: cuatro cationes de Na centrados en los anillos de 4 miembros (no cambiaron de posición) y cuatro más (antes en sitios D) dentro de los anillos de 5, cercanos a un átomo de oxígeno, tomando los sitios B y C respectivamente.
- *NaMOR4*: cuatro cationes de Na centrados en los anillos de 4 miembros (no cambiaron de posición), dos Na dentro de los anillos de 5, cercanos a un átomo de oxígeno

(no cambiaron de posición) y dos más (antes sitios A) entre los anillos de 12 y los de 4, tomando los sitios B, C y D respectivamente, (ver Fig. 4.8).

Estos resultados concuerdan con los de Benco y colaboradores [77] quienes en estudios de adsorción de H_2 en sitios activos en MOR, encontraron que en mordenita deshidratada, el catión puro adsorbido en el anillo de 5 miembros representa una de las estructuras localmente estables.

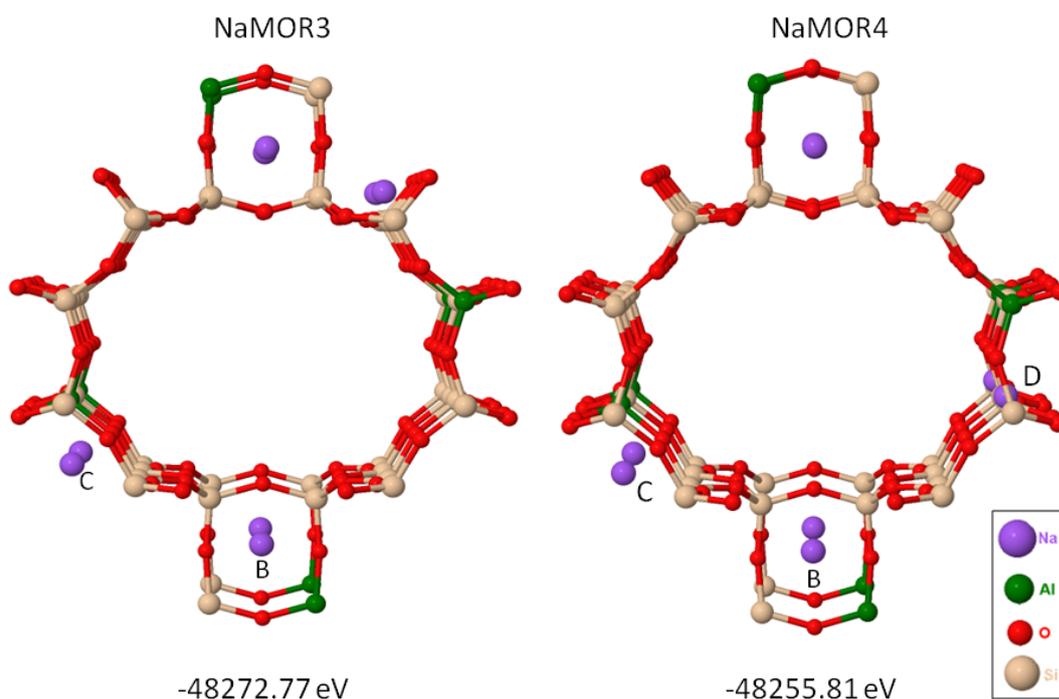


Figura 4.8: Estructuras y energías finales NaMOR3 y NaMOR4.

4.2. Estudio del tolueno.

A temperatura y presión ambiente el tolueno es un líquido transparente, volátil e inflamable que forma mezclas explosivas con el aire (ver Tabla. 4.2). Es un hidrocarburo de la serie aromática. Posee olor dulce e irritante característico en compuestos con anillos bencénicos y sus vapores son peligrosos para la salud humana [78, 79].

No reacciona con ácidos o bases diluidos y no es una sustancia corrosiva. En la atmósfera reacciona rápidamente con radicales hidroxilo y forma una gran variedad de productos de oxidación [79]. Es un químico muy usado en la fabricación de una gran diversidad de

Tabla 4.2: Propiedades Físicas.

PROPIEDAD	VALOR
Peso Molecular (g/mol)	92,13
Estado Físico	Líquido
Punto de Ebullición (°C)(760 mmHg)	110,6
Punto de Fusión (°C)	-95
Presión de Vapor (mmHg)	22;20°C
Velocidad de Evaporación (Acetato de Butilo = 1)	2'24
Gravedad Específica (Agua = 1)	0.87
Densidad del Vapor (Aire = 1)	3,14
Solubilidad en Agua	0,07 %;23°C
Límites de Inflamabilidad (%vol)	1,2 %-7,1 %
Temperatura de Auto Ignición (°C)	480
Punto de Inflamación (°C)	4,4 copa cerrada

productos como el trinitrotolueno, el ácido benzoico, colorantes y muchos otros.

4.2.1. Optimización de la estructura del tolueno.

Para su estudio, se realizó la optimización estructural de esta molécula utilizando la Teoría del Funcional Densidad usando los programas GAUSSIAN03 [25] y FIREBALL [26–29].

- Con GAUSSIAN03 se usó el método de gradiente corregido del funcional de intercambio de parámetro 3 de Becke 1993 y con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (B3LYP) [80] y conjuntos de funciones de base 6-31G.
- Con FIREBALL a través de la aproximación (LDA) (descrito en el Capítulo 3) y radios de corte $r_s = 3.8a_0$ para el Hidrógeno y $r_s = 4.0a_0$, $r_p = 4.5a_0$ para el Carbono, donde a_0 es el radio de Bohr.

La asignación numérica a cada átomo se realizó respetando su orientación (ver Fig. 4.9). En la Tabla. 4.3 se muestran las distancias de enlaces obtenidas luego de realizada la optimización. Los resultados de GAUSSIAN03 difieren en menos del 1% de los valores experimentales [81], mientras que los que surgen del programa FIREBALL arrojaron valores más grandes alrededor de un 6%, lo que está en total concordancia con el aumento

del 15 % que se obtuvo en el volumen de la celda primitiva de la MOR con respecto del *Database of Zeolite Structures* [72]. Con esto se infiere la validez de los métodos y de los parámetros utilizados.

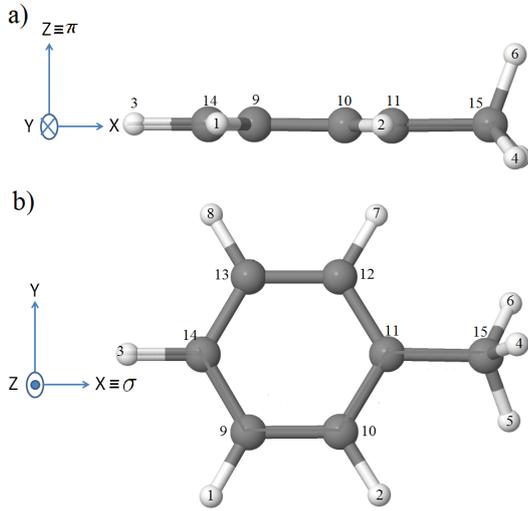


Figura 4.9: a) Orientación π : dirección perpendicular al plano XY , coincidente con la dirección del eje Z en esta figura. b) Orientación σ : en este caso coincidente con el eje X .

Tabla 4.3: Geometría de la molécula C_7H_8 libre, entre paréntesis los valores de porcentajes de diferencias con los experimentales.

DISTANCIAS	EXP. [81]	GAUSSIAN(Å)	FIREBALL(Å)
H1-C9	1.11	1.09(0.9 %)	1.18(6.3 %)
H2-C10	1.11	1.09(0.9 %)	1.18(6.3 %)
H3-C13	1.11	1.09(0.9 %)	1.18(6.3 %)
H7-C12	1.11	1.09(0.9 %)	1.18(6.3 %)
H8-C13	1.11	1.09(0.9 %)	1.18(6.3 %)
C9-C10	1.40	1.40(1.0 %)	1.45(3.6 %)
C10-C11	1.40	1.41(1.0 %)	1.46(4.3 %)
C11-C12	1.40	1.41(1.0 %)	1.47(5.0 %)
C12-C13	1.40	1.40(1.0 %)	1.46(4.3 %)
C13-C14	1.40	1.40(1.0 %)	1.46(4.3 %)
C14-C9	1.40	1.40(1.0 %)	1.46(4.3 %)
C11-C15	1.52	1.51(0.9 %)	1.67(9.9 %)
C15-H4	1.11	1.10(0.9 %)	1.19(6.3 %)
C15-H5	1.11	1.10(0.9 %)	1.18(7.2 %)
C15-H6	1.11	1.10(0.9 %)	1.18(6.3 %)

4.2.2. Orbitales Moleculares (O.M.) de frontera del tolueno.

El sistema de orbitales π del anillo aromático se forma en realidad por combinación lineal de los orbitales $2p_\pi$ asociados a los átomos de carbono. Esta combinación genera seis orbitales moleculares π de los cuales tres son enlazantes y tres son antienlazantes.

La ocupación de los orbitales enlazantes del tolueno es óptima para estudiar su adsorción ya que no se sitúa ningún electrón en los orbitales antienlazantes. Se puede afirmar, que su estabilidad es debido a que son estructuras químicas cíclicas, planas que poseen un número máximo de dobles enlaces conjugados permitiendo así una amplia deslocalización electrónica en su sistema. Es decir, no se debe a la existencia de estructuras resonantes sino a un grupo de orbitales moleculares de baja energía que son capaces de acomodar de forma altamente eficiente toda la densidad electrónica asociada a los electrones π , por lo que esta propiedad es muy valiosa en el estudio de las interacciones de esta molécula como adsorbato.

Considerando estos O.M. se realizaron cálculos para los dos orbitales de frontera del tolueno (ver Fig. 4.10). Los valores de las energías HOMO/LUMO son: -6.44 eV/0.16 eV (Gaussian) y -6.59 eV/-1.30 eV (Fireball).

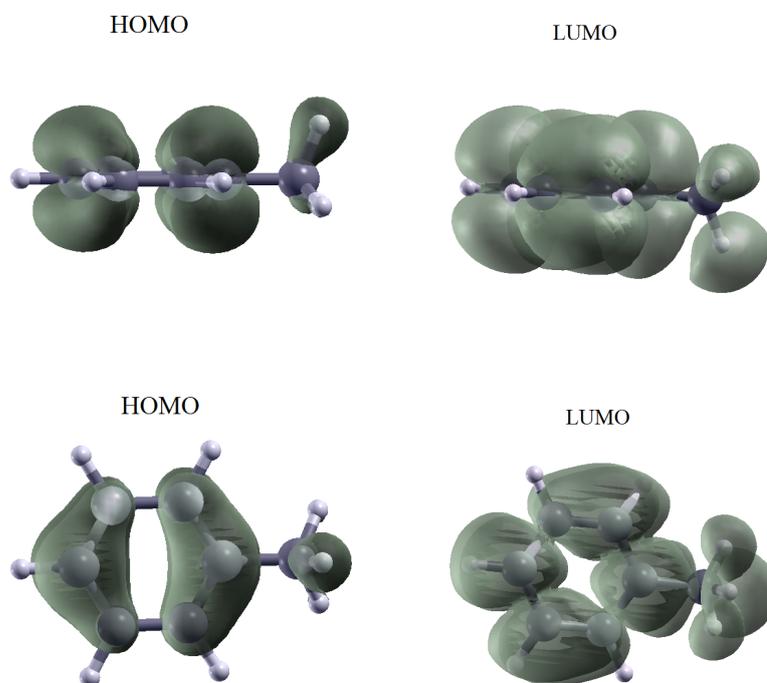


Figura 4.10: O.M. de frontera del tolueno.

4.2.3. Densidad de estados del tolueno.

El acercamiento a sistemas particulares de estudio en general empieza por el conocimiento de las propiedades electrónicas de los agentes que interactúan (átomos, moléculas, superficies), entre ellas la densidad de estados (DOS, density of states).

Si simbolizamos con $g(E)$ la densidad de estados, la cantidad $g(E)dE$ definirá el número de estados de energía E por espín, con energías en el rango comprendido entre E y $E+dE$. Además la integral en todo el rango de energías (entre ∞ y $-\infty$) de la densidad de estados es el número total de estados, dentro del volumen de la celda primitiva del espacio real V_{cr} . La densidad de estados está definida como [82]:

$$g(E) = \frac{1}{V_{cr}} \int_{V_{cr}} \sum_{n=1}^{todos} \int_{1BZ} \sum_{\alpha, j, \alpha' = \alpha, j' = j} |C_{\sigma, j}^{\alpha, n}|^2 \delta(E - E_n(\vec{k})) d\vec{k} \\ + \frac{1}{V_{cr}} \int_{V_{cr}} \sum_{n=1}^{todos} \int_{1BZ} \sum_{\alpha, j, \alpha' \neq \alpha, j' \neq j} C_{\sigma, j}^{\alpha, n} C_{\sigma, j'}^{\alpha', n} S_{jj'}^{\alpha\alpha'} \delta(E - E_n(\vec{k})) d\vec{k}, \quad (4.1)$$

donde la primer suma recorre todos los estados que compongan el sistema, y la integral es realizada en la primer zona de Brioullin. Los índices j y j' representan los orbitales atómicos, y los índices α y α' representan los átomos, $S_{jj'}^{\alpha\alpha'}$ es el overlap. En general, se refiere como la densidad de estados al primer término y el segundo es omitido. En algunos casos el segundo término es igual cero ya que la teoría está desarrollada para que el overlap $S_{jj'}^{\alpha\alpha'}$ sea cero (por ejemplo la teoría extendida de Hückel), sin embargo en la mayoría de los casos este término se desprecia por sus pequeñas contribuciones. De esta manera de aquí en adelante cuando hablemos de densidad de estados total, nos estaremos refiriendo únicamente al primer término de la ecuación (4.1), tal como se ha trabajado históricamente.

En la Fig. 4.11 se presenta el cálculo de la densidad de estados total y parcial para el tolueno en fase gas, discriminado en las contribuciones s , p_{π} y p_{\parallel} , realizados con el programa FIREBALL a través de la aproximación (LDA) descrito en el Capítulo 3. El nivel de Fermi se ha corrido de forma que coincida con el cero de energía. En la figura se resaltan además los picos (1), (2) y (3) más cercanos al nivel de Fermi. Se observa que la contribución de los estados p_{π} se encuentra mayormente en los picos (1) y (3), mientras que en el pico (2) esta compuesto por los estados p_{\parallel} y en menor medida estados s .

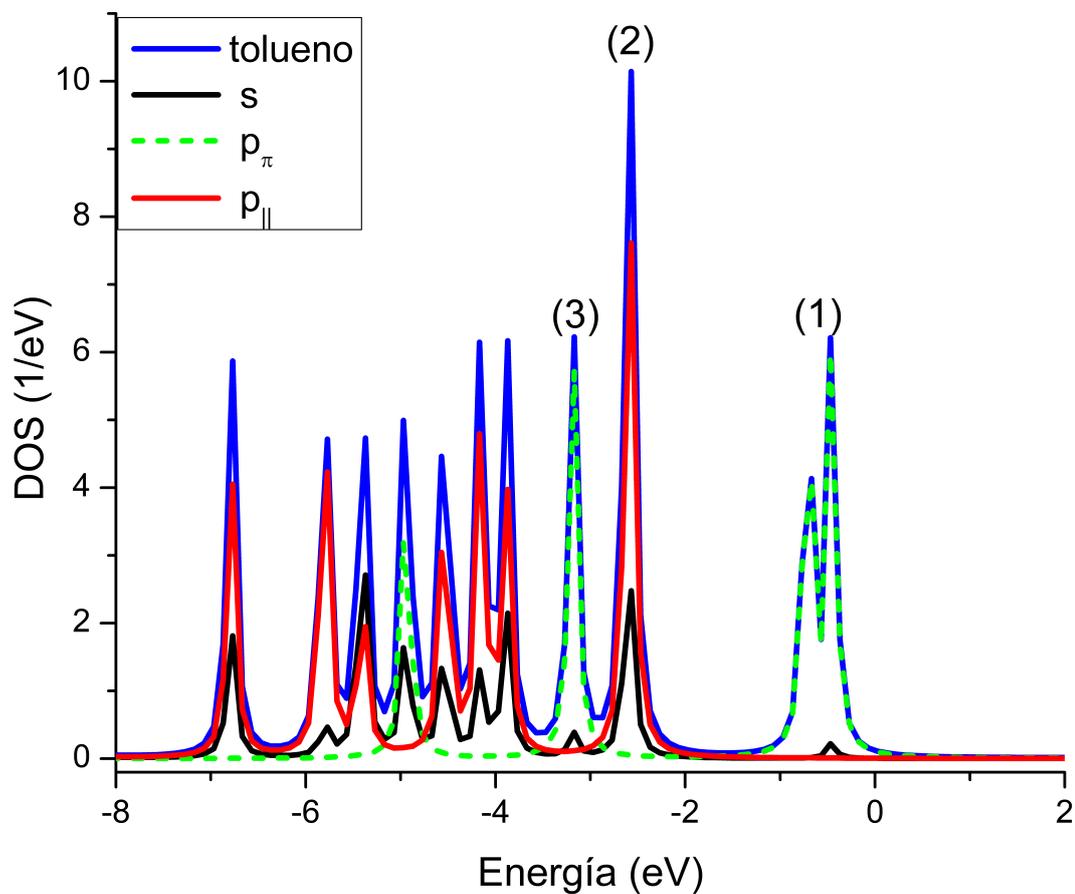


Figura 4.11: DOS totales del tolueno.

El conocimiento y comprensión de esta densidad de estados facilitará el estudio y ponderación de las distintas contribuciones en las situaciones de adsorción que se analizarán en los próximos capítulos.

4.3. Determinación de las propiedades de adsorción.

El cálculo de la energía de enlace o energía de adsorción del adsorbato con la superficie así como la geometría relativa, es fundamental en ciencia de superficies. El valor de energía de adsorción nos da idea de la estabilidad del adsorbato sobre la superficie. Puede ser medido a partir de experimentos calorimétricos o estimado a partir de experimentos de adsorción y desorción térmica.

La definición de adsorción en el contexto de esta tesis hace referencia al proceso en el cual las moléculas de gas (tolueno) son atrapadas o retenidas en la superficie interna del canal principal de la NaMOR. En este caso, la energía de enlace fue calculada de la siguiente forma:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{NaMORtol}} - (E_{\text{NaMOR}} + E_{\text{tolueno}}) \quad (4.2)$$

donde E_{NaMOR} , E_{tolueno} y E_{NaMORtol} corresponde a la energía de la NaMOR, energía del tolueno y energía del sistema completo (NaMOR + tolueno) respectivamente.

Definida de esta manera, un valor de energía de adsorción negativo significa que la especie es estable en la situación de adsorción.

4.3.1. Geometrías de adsorción.

Se analizaron diferentes posiciones de adsorción del tolueno, las cuales se describen a continuación:

- tolA: dirección σ paralela al plano ab , y metilo orientado hacia los cationes.
- tolB: dirección σ perpendicular al plano ab , y nubes electrónicas π orientadas hacia los cationes.
- tolC: dirección σ perpendicular al plano ab , y nubes electrónicas π rotadas 45° respecto a tolB.

4.3.2. Sistemas de adsorción.

Se combinaron distintas posiciones del tolueno en los sistemas NaMOR3 y NaMOR4 (descrito en la Sección 4.1.2).

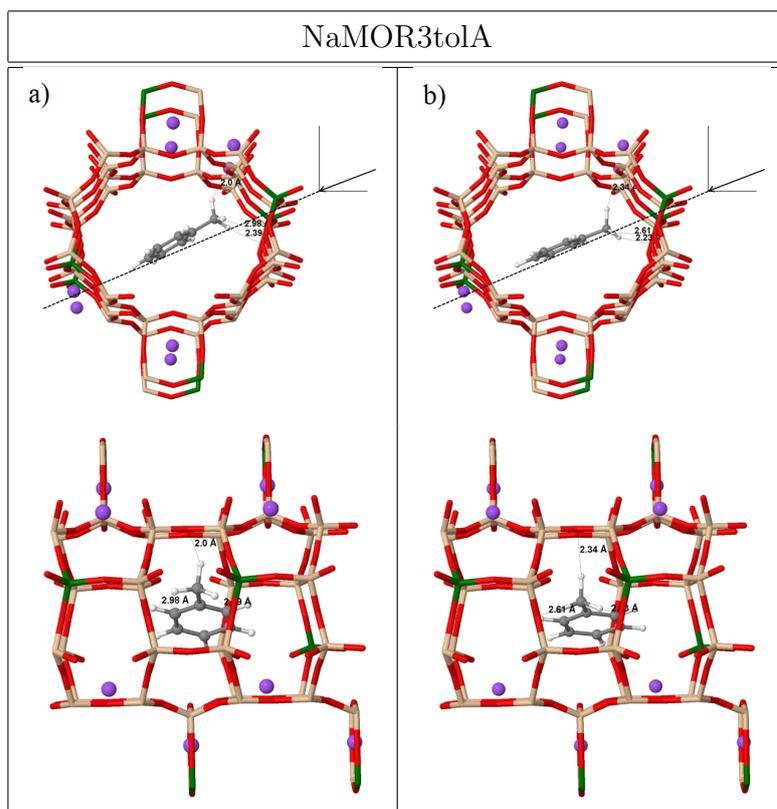


Figura 4.12: Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR3tolA, simulación del tolueno en posición σ paralela al plano ab . Además con el metilo orientado a los Na (sitios C): a) vista frontal y lateral en posición inicial; b) vista frontal y lateral en posición final. En el panel derecho se encuentran una ampliación de la vista lateral en la dirección de la línea punteada.

- *NaMOR3tolA*: En la Fig. 4.12.a se muestra la situación tolA en nuestro modelo NaMOR3, la ubicación del tolueno en esta posición fue elegida para el estudio de la interacción del grupo metilo CH_3 en las cercanías de los cationes de Na (sitios C). En la Fig. 4.12.b se muestra la ubicación final del tolueno al ser adsorbido. En el panel derecho se encuentran una ampliación de la vista lateral en la dirección de la línea punteada donde se puede observar más claramente como los tres hidrógenos del metilo se alinean a los oxígenos más próximos (anillo de 6 miembros lateral), que corresponde a la interacción del grupo C-H del metilo con los átomos de oxígenos de la estructura (sitios básicos). Similar observación de átomos de hidrógenos orientados de forma preferencial hacia los oxígenos de una red zeolítica fue reportada por Barthomeuf [57] para la adsorción de benceno en el anillo de 12 miembros de una faujasita. A su vez la otra tendencia que se ve, es que tanto las distancias C—Na con los H—O tienden a igualarse. Aunque no llegan a ser iguales, son bastante más parecidas entre si que la posición inicial.

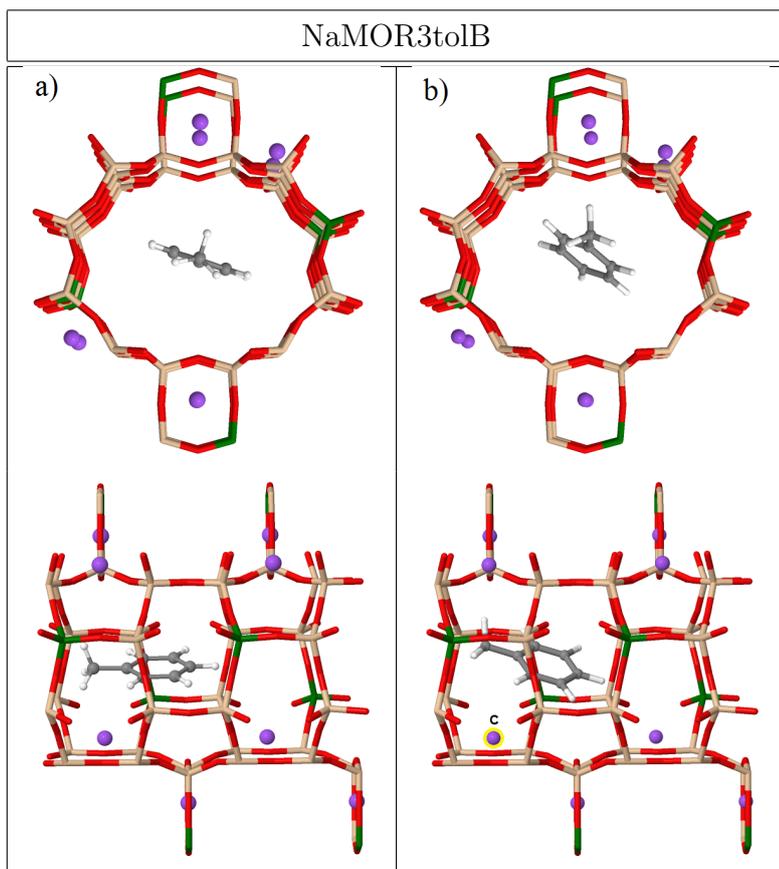


Figura 4.13: Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR3tolB, en esta simulación el tolueno dentro esta en posición σ perpendicular al plano ab . Además con la nube electrónica π orientada a los Na: a) vista frontal y lateral en posición inicial; b) vista frontal y lateral en posición final.

- *NaMOR3tolB*: En la Fig. 4.13.a) se muestra un tolueno en posición tolB y adsorbido en nuestro modelo NaMOR3. Aquí el tolueno interactúa con los Na a través de los electrones π que están por encima y por debajo de su anillo aromático.

En la Fig. 4.13.b) se muestra la ubicación final del tolueno al ser adsorbido. Este se mueve atraído hacia un catión de Na (sitio C). Este cambio en la orientación del tolueno puede deberse a que es el catión que inicialmente estaba más cerca, mostrando con ello que el tolueno prefiere orientar en este caso los electrones π hacia algún catión.

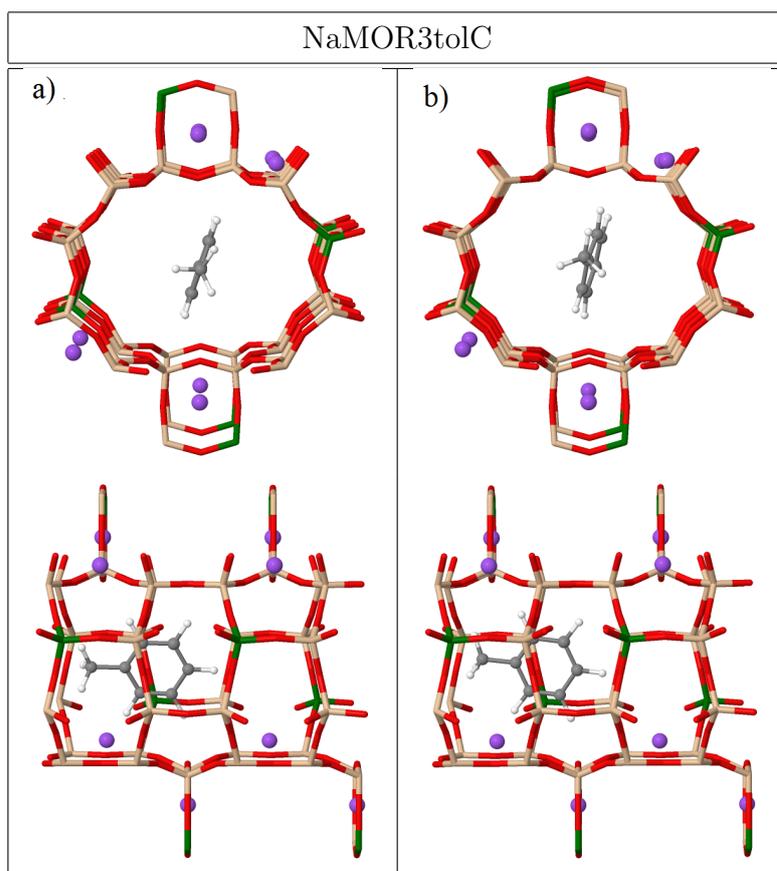


Figura 4.14: Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR3tolC, en esta simulación el tolueno dentro esta en posición σ perpendicular al plano ab . Además con la nube electrónica π rotada 45° en comparación a NaMOR3tolB y NaMOR4tolB: a) vista frontal y lateral en posición inicial ; b) vista frontal y lateral en posición final.

- *NaMOR3tolC*: En la Fig. 4.14.a) se muestra un tolueno en posición tolC siendo adsorbido en nuestro modelo NaMOR3. Aquí el tolueno está en condiciones similares a las de la situación tolB pero rotado, es decir, se procuró estudiar el caso donde los electrones π no tuvieran una interacción directa con los cationes de Na y comparar con los resultados anteriores.

En la Fig. 4.14.b) se muestran la ubicación final del tolueno al ser adsorbido. Aquí el tolueno quedo casi en su posición inicial, es decir que ni el grupo metilo ni los electrones π buscan favorecer una geometría de adsorción preferencial.

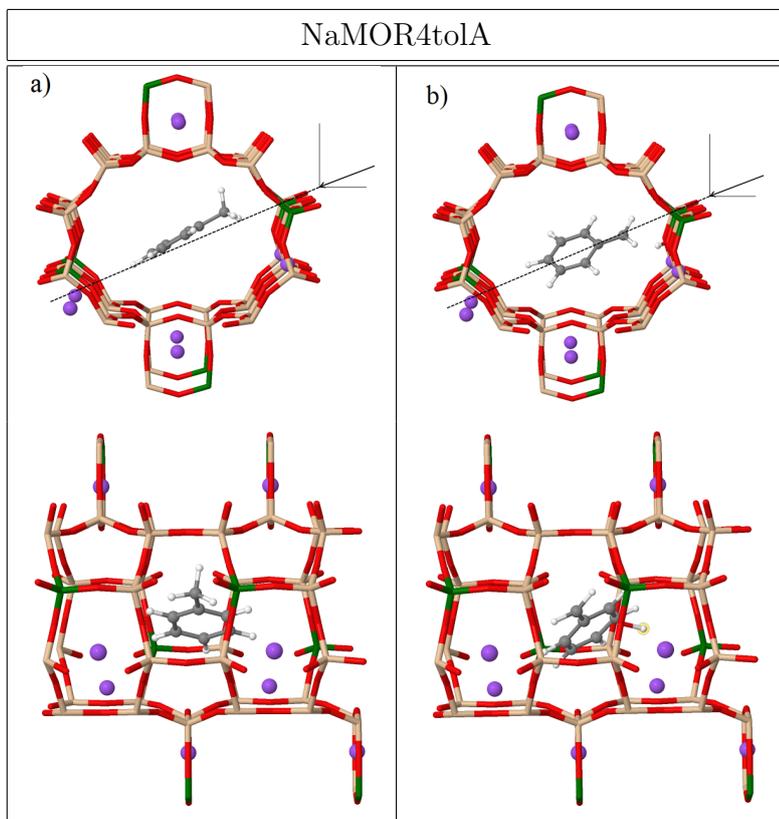


Figura 4.15: Interacción entre el tolueno y el sistema periódico NaMOR4tolA, simulación del tolueno en posición σ paralela al plano ab . Además con el metilo orientado a los Na (sitios D): a) vista frontal y lateral en posición inicial; b) vista frontal y lateral en posición final. En el panel derecho se encuentran una ampliación de la vista lateral en la dirección de la línea punteada

- *NaMOR4tolA*: En la Fig. 4.15.a) se muestra la situación tola en nuestro modelo NaMOR4, la ubicación del tolueno en esta posición fue elegida para el estudio de la interacción del grupo metilo CH_3 en las cercanías de los cationes de Na (sitios D). En la Fig. 4.15.b) se muestra la ubicación final del tolueno al ser adsorbido. En el panel derecho se encuentran una ampliación de la vista lateral en la dirección de la línea punteada donde se observa que el metilo pierde un hidrógeno (resaltado en amarillo), que se enlaza con el oxígeno más cercano a él (anillo de 6 miembros lateral), la carga sobre el oxígeno puede ser lo suficientemente alta como para generar propiedades básicas, lo que explicaría la mayor energía de adsorción encontrada en nuestros sistemas, estos valores de energía de adsorción serán expuestos más adelante en la Tabla 4.4.

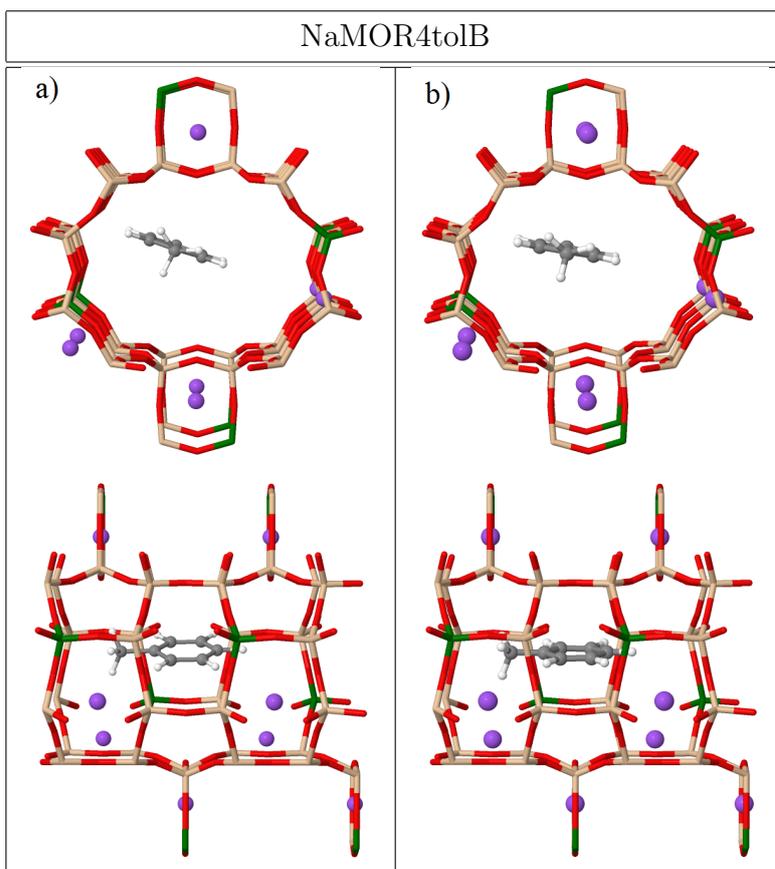


Figura 4.16: Igual que en la Fig. 4.13 para NaMOR4tolB.

- *NaMOR4tolB*: En la Fig. 4.16.a) se muestra un tolueno en posición tolB y adsorbido en nuestro modelo NaMOR4. Aquí el tolueno interactúa con los Na a través de los electrones π que están por encima y por debajo de su anillo aromático.

En la Fig. 4.16.b) se muestran la ubicación final del tolueno al ser adsorbido. En este caso se observa a diferencia de NaMOR3TolB es que el tolueno no elige una interacción preferencial hacia ningún Na específico sino que queda equidistante de todos ellos. Esto es una consecuencia exclusiva del posicionamiento de los cationes en NaMOR4, que este modelo tiene una geometría tal que le impide al tolueno elegir uno (o dos) de manera preferencial.

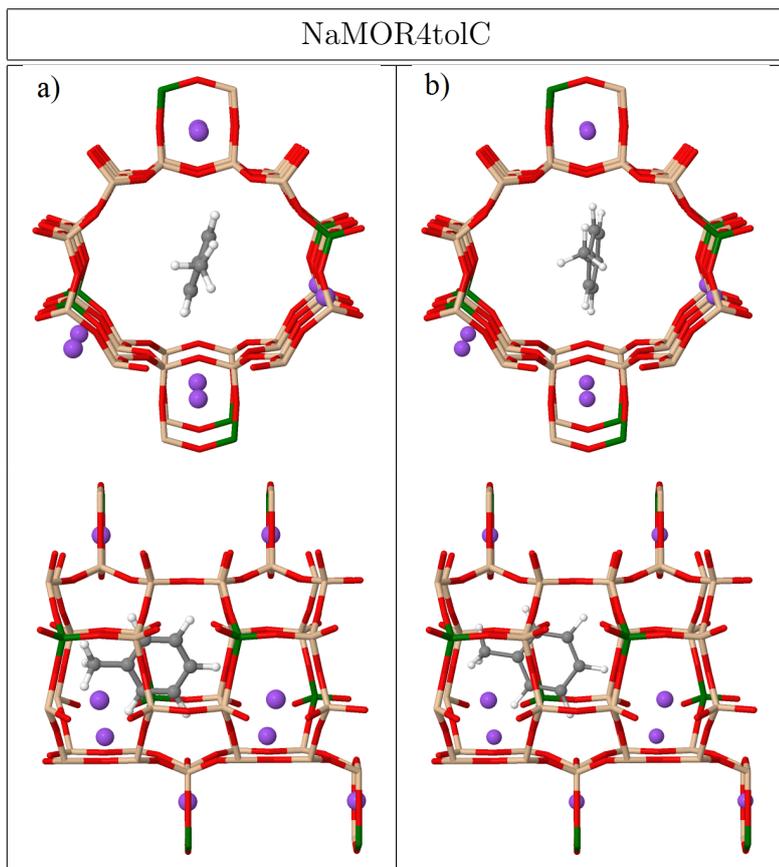


Figura 4.17: Igual que en la Fig. 4.14 para NaMOR4tolC.

- *NaMOR4tolC*: En la Fig. 4.17.a) se muestra un tolueno en posición tolC siendo adsorbido en nuestro modelo NaMOR4. Con un tolueno en las mismas condiciones que en el modelo NaMOR3. Para ambos casos (NaMOR3tolB y NaMOR4tolB) los toluenos no presentan mayor cambio en la posición con respecto a la inicial.

Resumiendo, y como un modo de fijar ideas sobre los resultados hasta aquí obtenidos, podemos decir que se distinguen tres situaciones de adsorción diferentes: (i) aquella en la que el tolueno se adsorbe gracias a la interacción del metilo con los oxígenos de sitios básicos (tolA). (ii) la que la adsorción se favorece por la interacción de los electrones π con los cationes (tolB) y (iii) aquella en la que la molécula no privilegia ninguna de sus nubes electrónicas localizadas para interactuar con sitios preferenciales de la zeolita (tolC). Esto es coincidente con la intuición previa y lo que observamos son reajustes leves que aumentan la energía de adsorción.

4.3.3. Energías de adsorción.

Tabla 4.4: Energías de adsorción de estructuras modelos.

SISTEMAS	Energía (eV)	E_{ads} (eV)	E_{ads} (kcal/mol)
NaMOR3	-48272.77		
tolueno	-1184.91	-2.56	-59.2
NaMOR3tolA	-49460.25		
NaMOR3	-48272.77		
tolueno	-1184.91	-1.16	-26.9
NaMOR3tolB	-49458.85		
NaMOR3	-48272.77		
tolueno	-1184.91	-1.40	-32.3
NaMOR3tolC	-49459.08		
NaMOR4	-48255.81		
tolueno	-1184.91	-14.77	-340.8
NaMOR4tolA	-49455.50		
NaMOR4	-48255.81		
tolueno	-1184.91	-9.75	-225.0
NaMOR4tolB	-49450.48		
NaMOR4	-48255.81		
tolueno	-1184.91	-3.23	-74.6
NaMOR4tolC	-49443.96		

En la Tabla 4.4 se resumen los resultados de las energías de adsorción para todos los sistemas del tolueno adsorbido. Se tiene que para un tolueno en una posición tolA, se obtuvieron los valores de energías de mayor adsorción en comparación con tolB y tolC. Se le atribuye a la interacción del grupo metilo con los oxígenos de la red próximos a los Na más cercanos, indicando que el tolueno posee una mayor interacción con los sitios de mayor basicidad. Esta sugerencia se reforzará en la sección siguiente.

Para un tolueno en una posición tolB y del mismo modo que en tolA se observa una diferencia muy notable en energías entre NaMOR3 y NaMOR4, donde la distribución de los Na (sitios D) del sistema NaMOR4tolB por su cercanía a la nube electrónica favoreció la adsorción del tolueno.

El tolueno en una posición tolC arroja valores de energías adsorción bajas, indicando una menor interacción del tolueno con el sustrato zeolítico. A partir de los resultados

obtenidos, la energía de adsorción de tolueno en NaMOR3 aumentó en el orden de: tolA>tolC>tolB y en NaMOR4 es de: tolA>tolB>tolC y en los tres casos la NaMOR4 resultó más eficiente para adsorber al hidrocarburo.

4.4. Densidad de estados DOS y densidad de carga electrónica.

Para analizar la interacción de densidad de carga del tolueno y la matriz zeolítica NaMOR, se hizo de forma complementaria el cálculo de la densidad de estados DOS de los modelos de adsorción. Con el fin de ubicar energéticamente los estados que tienen mayor participación en la situación de adsorción.

A continuación se presenta en la Fig. 4.18 el resultado de la DOS totales de NaMOR3tolA que es uno de los seis sistemas modelos que se estudiaron, identificando intervalos (picos) de energías relacionados con las interacciones de adsorción; (a): electrones π con una energía de -0.32 (eV), (b): contribución de la matriz zeolítica con una energía de -1.03 (eV) y (c): cationes de Na con energía -3.73 (eV). La asignación de estos picos o intervalos de energías se realizó comparando las densidades de estados del sistema completo (NaMORtol) con las de la NaMOR, la MOR sin dopar y con la del tolueno en fase gas. En las gráficas de DOS se ha corrido el nivel de Fermi de manera que coincida con el valor cero en las escalas de energía.

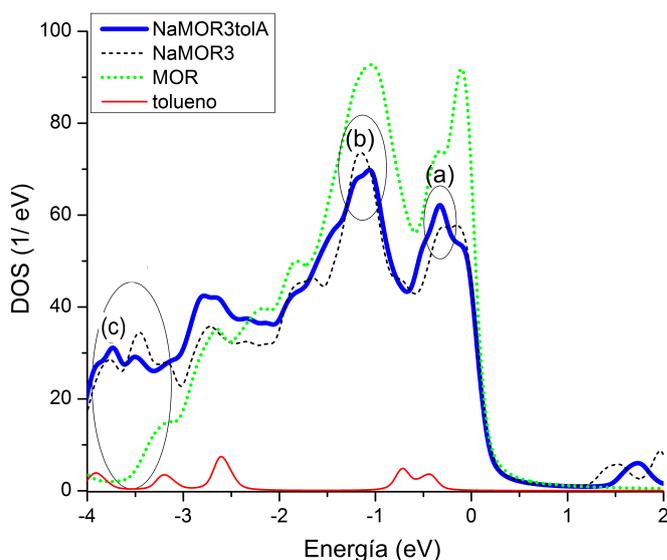


Figura 4.18: DOS totales de NaMOR3tolA, NaMOR3, MOR y tolueno.

La clara identificación de los estados que intervienen en los picos (a), (b) y (c) ha permitido ubicar en forma directa los niveles moleculares donde se encuentran las principales interacciones de nuestros sistemas. Este procedimiento de identificación se repitió en las cinco situaciones restantes. En las Figs. 4.19 y 4.20 se muestran la distribución de carga electrónica de cada uno ellos:

- NaMOR3tolA: En el pico(a) se ve la interacción de los electrones π con la red zeolítica. En el pico(b) la contribución de la matriz zeolítica. Y el pico(c) la interacción de los cationes de Na con los electrones π , este efecto es atribuido a que la presencia de estos cationes aportan una mayor carga al oxígeno terminal de la NaMOR aumentando de esta forma la basicidad.
- NaMOR3tolB: En el pico(a) se observa sólo densidad de carga de la red zeolítica. En el pico(b) interacción en sitios básicos del oxígeno. Y el pico(c) la interacción de los cationes de Na.
- NaMOR3tolC: En los pico(a) y pico(b) no se encontró mayor diferencia de NaMOR3tolB, pero en el pico(c) se observa que es menor la interacción por el contacto poco favorable entre los electrones π con los cationes de Na.
- NaMOR4tolA: En el pico(a) se ve la mayor interacción encontrada de los electrones π con la red zeolítica (atribuido a la posición final de adsorción del tolueno). En el pico(b) interacción en sitios básicos del oxígeno con los electrones asignados como p_{\parallel} . Y el pico(c) la interacción de los cationes de Na con los electrones π este efecto es atribuido a que la presencia de estos cationes aporta una mayor carga al oxígeno terminal de la NaMOR aumentando de esta forma la basicidad.
- NaMOR4tolB: Igual que para NaMOR3tolB.
- NaMOR4tolC: Igual que para NaMOR3tolC.

Producto del análisis combinado de observar la distribución de los orbitales moleculares (o equivalente de la densidad de carga) en las regiones de energía preponderantes en la situación de adsorción (picos (a), (b) y (c)) junto con las energías de adsorción obtenidas se infiere que en la adsorción del tolueno, influye la orientación y posición que tenga éste frente a los cationes de sodio, por lo que el comportamiento electrónico más importante de todo el sistema (NaMORtol) está altamente relacionado a la distribución de carga e interacción de los cationes de Na. Choudhary y Mantry [83] estudiaron la interacción de

diferentes hidrocarburos aromáticos sobre zeolitas H-MCM (MCM, *Mobil Composition of Matter*) y Na-MCM donde concluyeron que el aumento de la adsorción del tolueno con Na-MCM respecto H-MCM se debe a la fuerte interacción de los electrones π del tolueno con los cationes Na. Similar efecto fue reportado por Beerdsen y colaboradores al adsorber HC lineales sobre mordenitas modificadas [84].

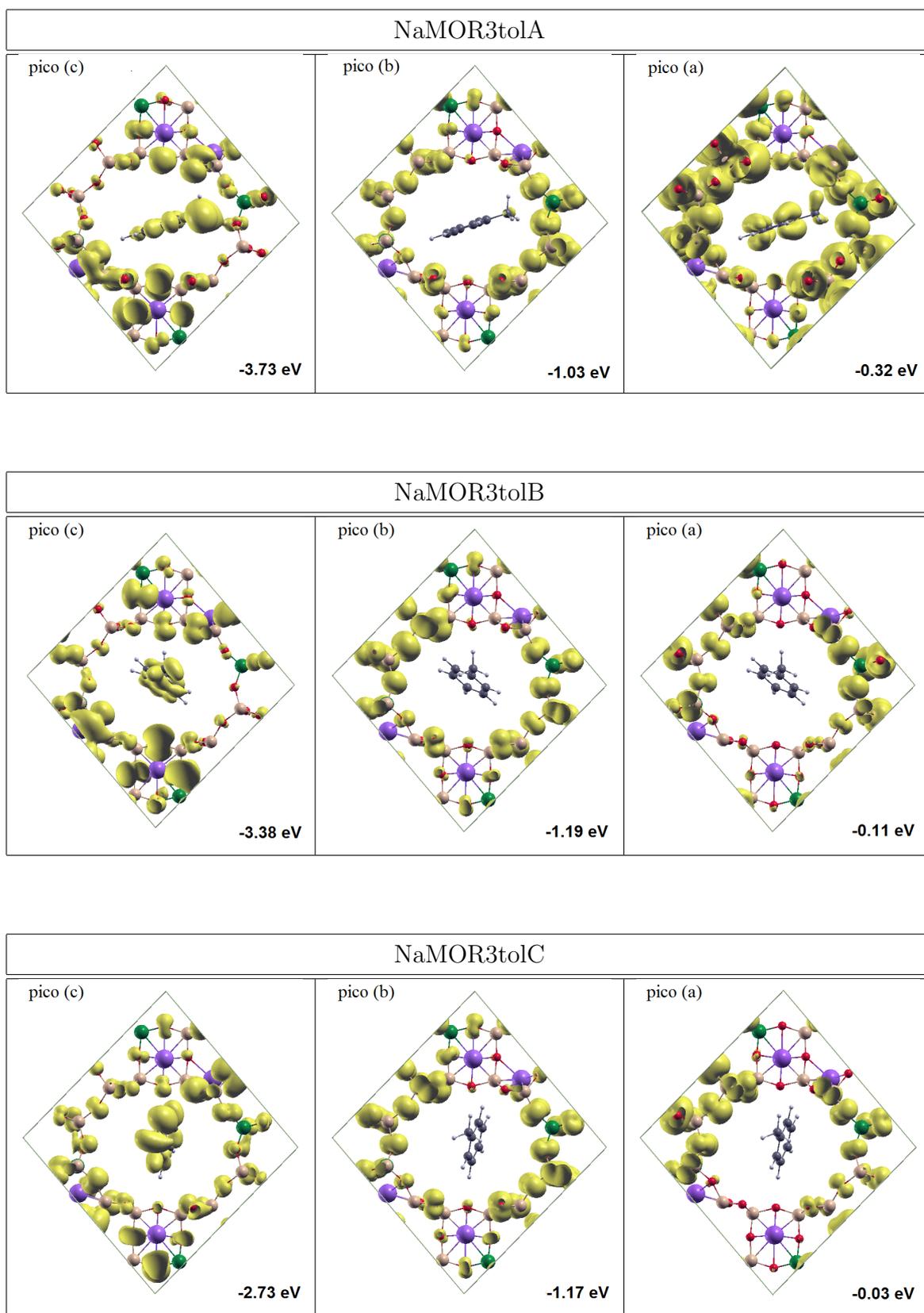


Figura 4.19: Densidad de carga, en una celda primitiva de los sistemas NaMOR3tolA, B o C.

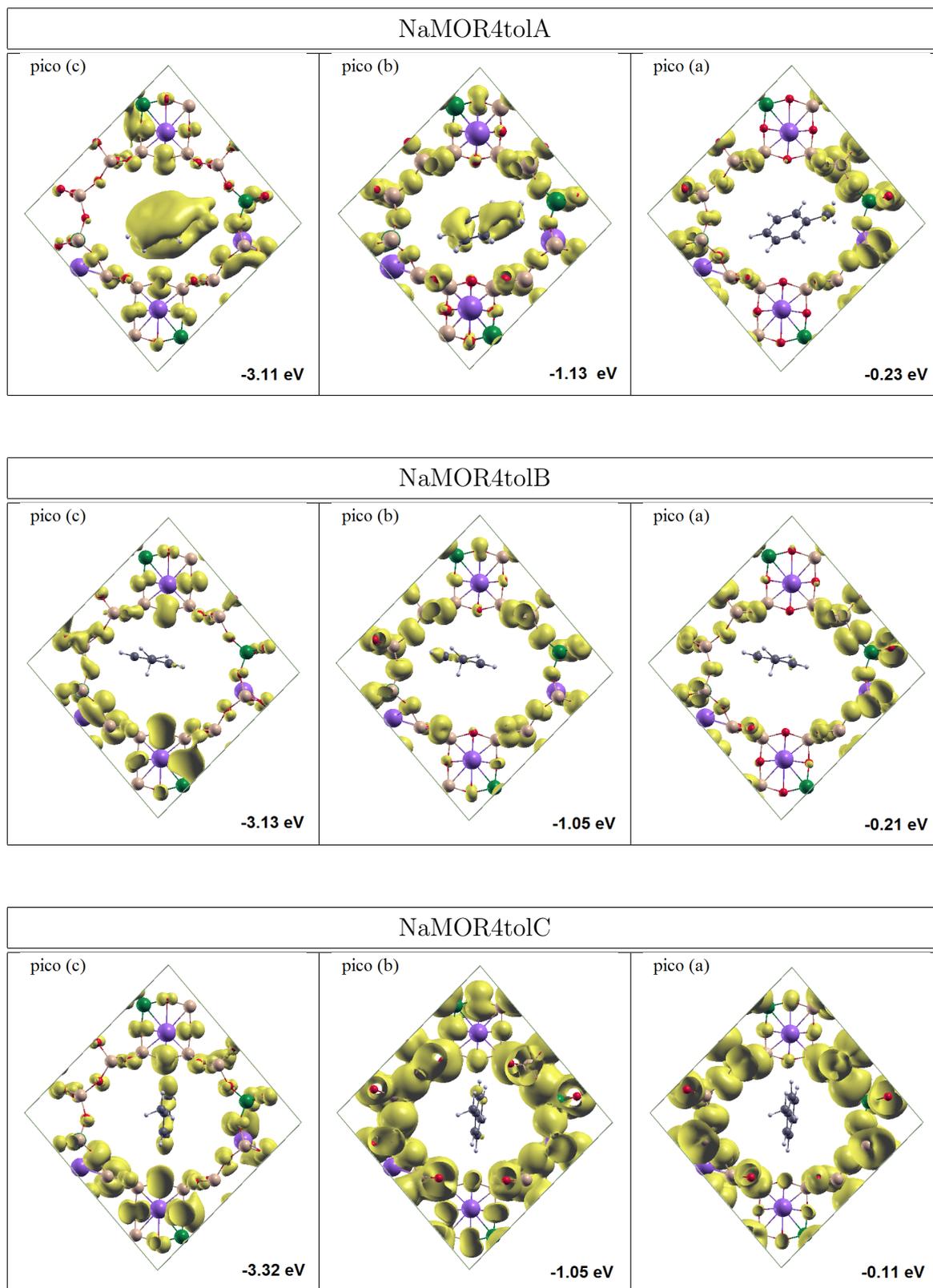


Figura 4.20: Densidad de carga, en una celda primitiva de los sistemas NaMOR4tolA, B o C.

Capítulo 5

Espectros vibracionales del tolueno fase gas y adsorbido

La espectroscopia infrarroja (IR), es una técnica apropiada para identificar los grupos funcionales presentes en el espectro de vibraciones del tolueno adsorbido. De este modo, de la lectura del espectro de frecuencias de vibración se puede extraer información adicional cualitativa y cuantitativa de las diferentes situaciones de adsorción. En este capítulo y continuando con los objetivos trazados a esta tesis, presentamos resultados preliminares de cálculos de espectros IR para las distintas geometrías finales del tolueno adsorbido y lo comparamos con información experimental disponible.

En la Fig. 5.1 se presenta el espectro de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) del tolueno fase gas (20 mmHg, en N₂, presión total 600 mmHg), reportado en la biblioteca electrónica NIST Chemistry Webbook [85] correspondiente a las vibraciones de la molécula tolueno.

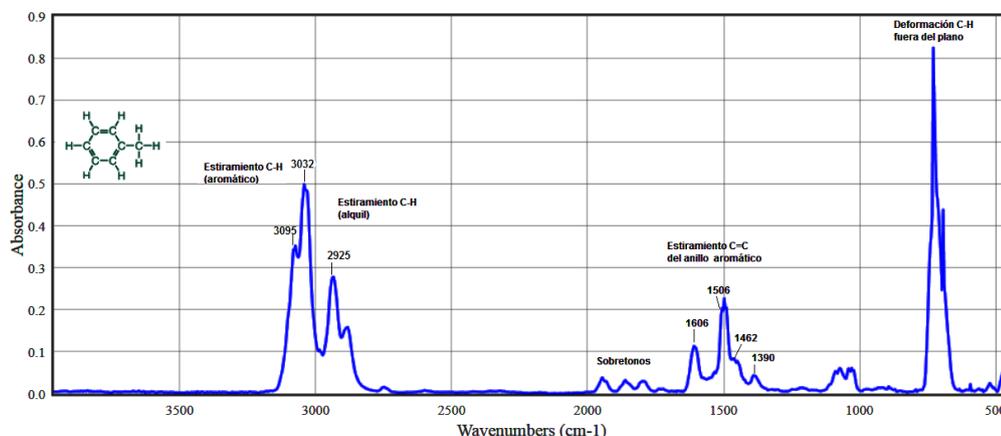


Figura 5.1: FTIR de tolueno en fase gas [85].

En fase gas, el tolueno presenta regiones características pertenecientes a un hidrocarburo aromático, las cuales son:

- *Región 3100-3000 cm^{-1}* : Estiramiento del =C-H aromático.
- *Región 2000-1650 cm^{-1}* : Sobretonos (en forma de peineta)
- *Región 1630-1400 cm^{-1}* : Estiramiento C=C del esqueleto anular.

En la misma Figura se encuentran demarcadas las siguientes bandas: 3099, 3032, 2925, 1606, 1506, 1462, 1450 y 1390 cm^{-1} . En la región de elevados números de onda, la señal de gran intensidad a 3032 cm^{-1} corresponde al estiramiento =C-H del anillo aromático del tolueno, mientras que la banda a 2925 cm^{-1} es asignada al estiramiento -C-H del grupo metilo. En la región de menores números de onda, las señales a 1606, 1506 y 1450 cm^{-1} se deben a los modos vibracionales del estiramiento C=C del anillo aromático, mientras que las bandas a 1462 y 1390 cm^{-1} son asignadas a la deformación del enlace C-H del grupo metilo.

Recientemente en nuestro grupo de trabajo, se realizaron estudios FTIR de la adsorción de tolueno a 100°C y su estabilidad en función de la temperatura. La Fig. 5.2 (suministrada con la gentileza de la Dra Soledad G. Aspromonte perteneciente al grupo del INCAPE-FIQ/UNL) muestra el espectro IR correspondiente al tolueno adsorbido en NaMOR.

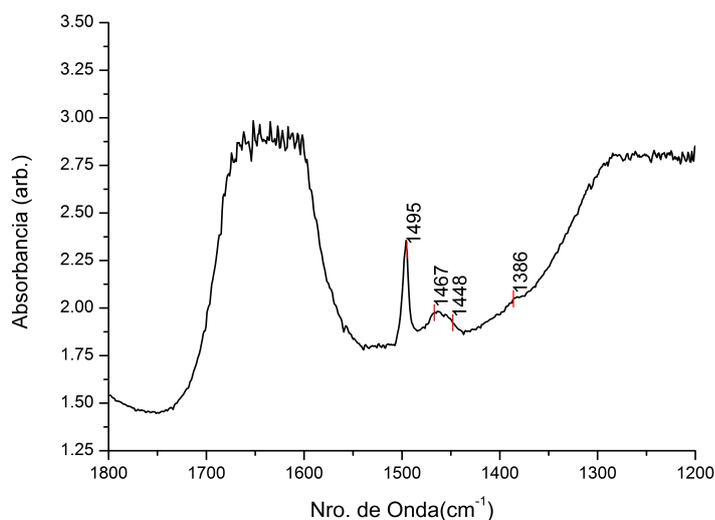


Figura 5.2: FTIR de tolueno adsorbido sobre el soporte NaMOR.

Una señal a 1495 cm^{-1} corresponde a los modos vibracionales del estiramiento C=C del anillo aromático interactuando con soporte NaMOR. Esta señal exhibe un corrimiento de unos 10 cm^{-1} hacia menores números de onda en comparación con el tolueno en fase gas, cuya señal aparece a 1506 cm^{-1} (ver Fig. 5.1).

Además, se aprecia una banda ancha centrada en 1467 cm^{-1} junto a otra señal a 1386 cm^{-1} correspondientes a la deformación asimétrica del enlace -C-H del grupo metilo en la molécula de tolueno [86]. También, se observa un hombro a 1448 cm^{-1} asignado a vibraciones degeneradas del enlace C=C del anillo aromático [87].

Espectros de IR del tolueno en fase gaseosa y tolueno adsorbido en NaMOR fueron simulados con el programa GAUSSIAN03 usando el método híbrido B3LYP [80] con base 6-31G.

Para este cálculo primeramente se extrajeron las geometrías obtenidas con el programa FIREBALL de la molécula aislada de tolueno en fase gaseosa y fase adsorbida en NaMOR, luego, como las distancias de enlaces difieren entre los dos programas (ver Tabla. 4.3) fue necesario realizar previamente una conversión porcentual de manera de asegurar que la relación de aspecto de la molécula en fase gas y adsorbida que surge de FIREBALL sea la misma que la que será considerada en los cálculos del espectro de vibraciones realizados con GAUSSIAN03.

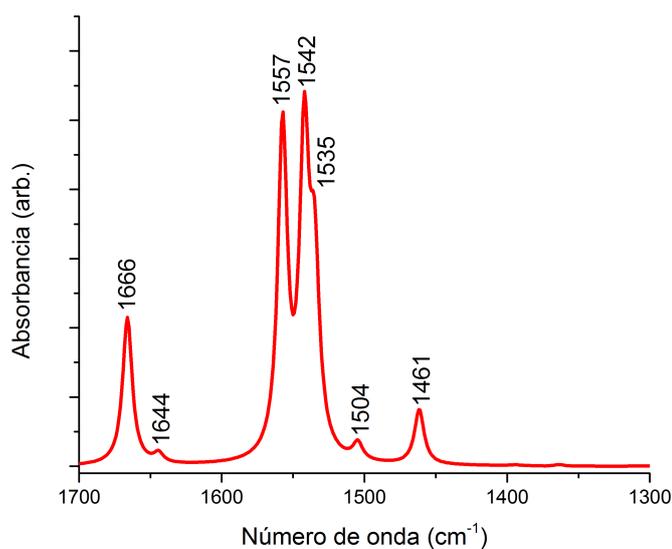


Figura 5.3: Espectro de vibraciones del tolueno en fase gaseosa calculado con GAUSSIAN03.

En la Fig. 5.3 se presenta el espectro IR calculado con el GAUSSIAN03 para un tolueno en fase gas, donde se identifican la banda localizada a 1666 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional de estiramiento fuerte del doble enlace C=C del anillo aromático del tolueno, experimentalmente esta banda de absorción $\sim 1606\text{ cm}^{-1}$ se encuentra solapada con una banda correspondiente a la flexión de los oxígenos de moléculas de agua residual presentes en el material (ver Fig. 5.2). La banda 1557 cm^{-1} es asignada a estiramientos débiles C=C; las bandas 1644 , 1542 y 1504 cm^{-1} son una mezcla de deformaciones asimétricas de los enlaces C=C y -C-H del grupo metilo, y finalmente las bandas 1535 y 1461 cm^{-1} son vibraciones -C-H del grupo metilo. Estos valores tienen un corrimiento de 60 cm^{-1} hacia números de onda más altos con respecto a los reportados en el NIST [85]. A su vez, en este mismo sitio de referencia reposan datos de química computacional tales como el cálculo DFT (B3LYP,6-31G) de frecuencias vibracionales y éstas están acorde con nuestras bandas para un tolueno en fase gas.

A continuación en las Figs. 5.4 y 5.5 se presentan los espectros de infrarrojo del tolueno en las distintas situaciones de adsorción. De abajo hacia arriba: fase gas (NIST); fase gas (teórico); y sistemas adsorbidos 3tol (A, B y C) y 4tol (A, B y C) respectivamente. En cada una de ellas se han demarcado los diferentes modos de vibración para su posterior análisis.

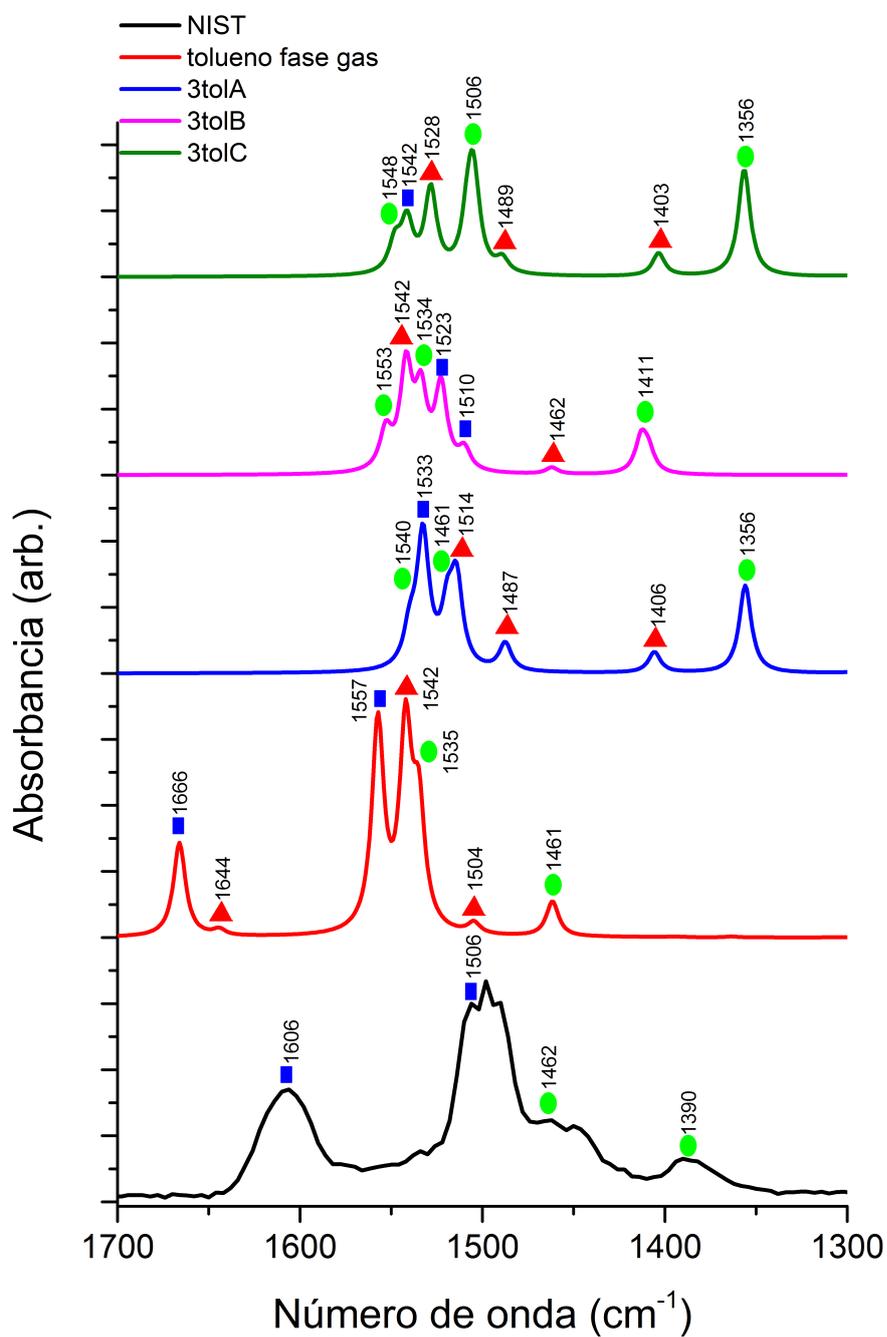


Figura 5.4: Espectro infrarrojo del tolueno. De abajo hacia arriba: fase gas (NIST); fase gas (teórico); y sistemas adsorbidos 3tol (A, B y C). Modos vibracionales: doble enlace C=C (■); mezcla (▲); CH₃ (●).

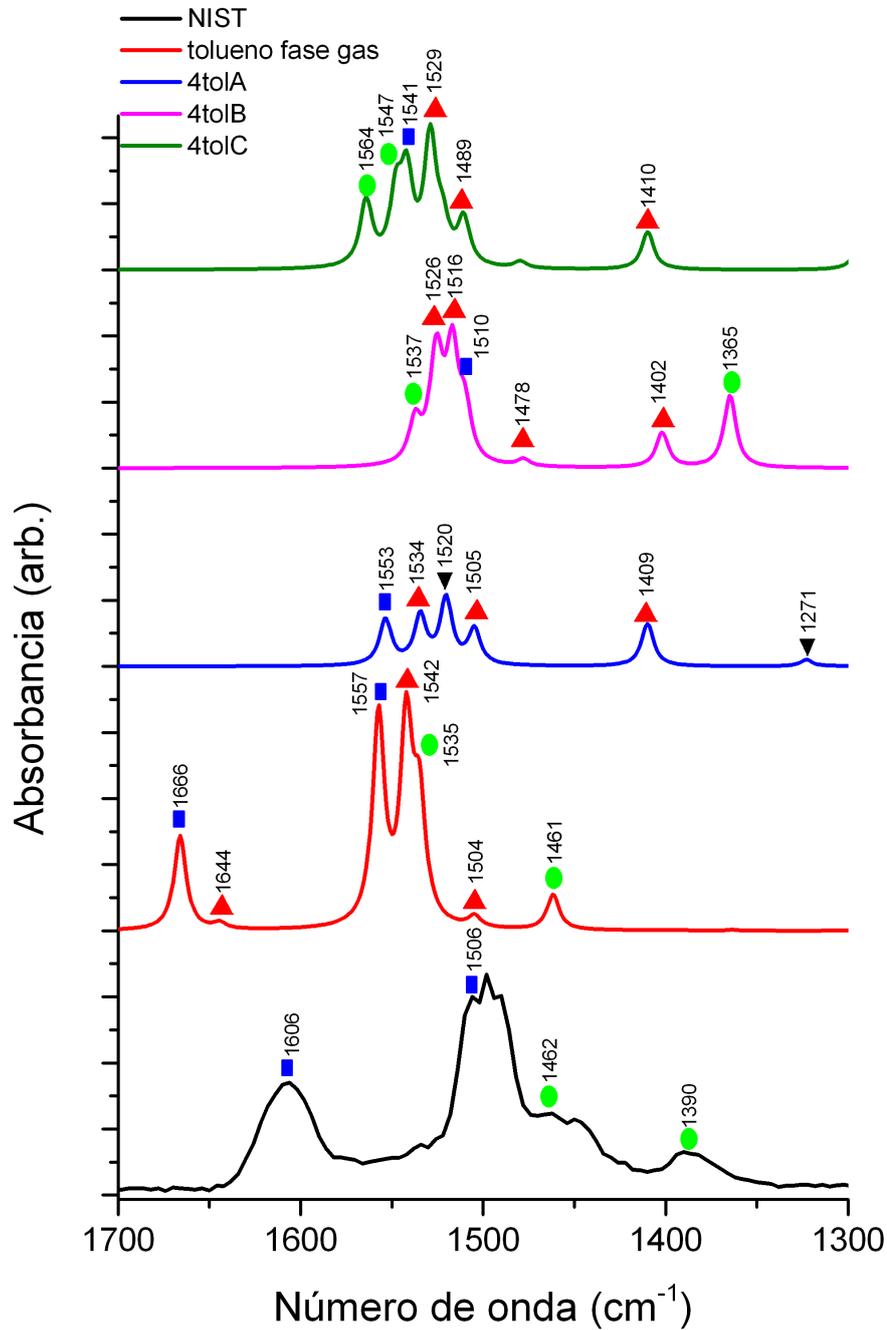


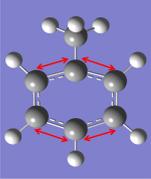
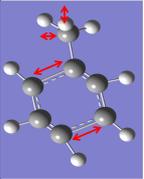
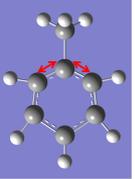
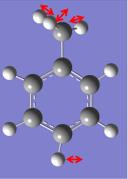
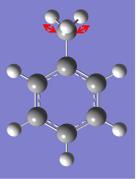
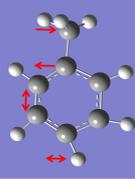
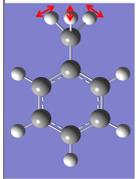
Figura 5.5: Espectro infrarrojo del tolueno. De abajo hacia arriba: fase gas (NIST); fase gas (teórico); y sistemas adsorbidos 4tol (A, B y C). Modos vibracionales: doble enlace C=C (■); mezcla (▲); CH₃ (●); deformación anillo (▼).

En todos los sistemas de tolueno adsorbido se muestra la generación de más picos resultantes que en su fase gaseosa, esto es debido a que además de la interacción del anillo aromático con el fragmento de metilo, ahora se suma la interacción de éste con la red zeolitica. Se observa que no hay un patrón secuencial de vibración para un tolueno absorbido, cada sistema es diferente, se puede decir entonces, que la adsorción del tolueno en el canal de la NaMOR parece resultar en el desplazamiento de los electrones π de este hidrocarburo y, como consecuencia, en los cambios del momento dipolar derivado del enlace C-H.

De forma general se observó cómo las posiciones de los dos picos principales las bandas 1557 y 1542 cm^{-1} del tolueno en fase gas están levemente corridas a mayores frecuencias (de 20 a 30 cm^{-1} aprox.), si se comparan con la posición de las bandas del tolueno adsorbido en consecuencia con los resultados experimentales propios. Su y colaboradores [88] atribuyeron éste corrimiento a cambios producidos tanto en la distribución electrónica cómo en la simetría del anillo aromático cuando está interactuando con la estructura de la zeolita. También en forma general se puede apreciar que la banda 1666 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional de estiramiento fuerte del doble enlace C=C del anillo aromático del tolueno desaparece en los toluenos adsorbidos hecho que no se puede observar en el resultado experimental por efectos del agua residual (ver Fig. 5.2).

La Tabla. 5.1 resume las bandas y asignación de enlace de los IR de los seis sistemas de toluenos adsorbidos Figs. 5.4 y 5.5 respectivamente, que fueron comparados con el tolueno en fase gas.

Tabla 5.1: IR de toluenos adsorbidos (cm^{-1}).

MODOS	NIST	F. gas (teo)	F. gas ads. (exp)	3tolA	3tolB	3tolC	4tolA	4tolB	4tolC
 C=C	1606	1666	solape						
 Mezcla	1578	1644	con H ₂ O						
 C=C	1506	1557	1495	1533	1523/10	1542	1553	1510	1541
 Mezcla	1498/90	1542		1514	1542	1528	1534/05	1526/16	1529/11
 CH ₃	1462	1535	1467	1540/19	1553/34	1548/06		1537	1564/47
 Mezcla	1450	1504	1448	1487	1462	1489/03	1409	1478/02	1410
 CH ₃	1390	1461	1386	1356	1411	1356			1365

Conclusiones

A lo largo de esta tesis determinamos una estructura de equilibrio de MOR y Na-MOR, se observó que los valores en energía total para una MOR puramente silícea son menores que una que contiene aluminio ($\text{Si}/\text{Al}=5$). En torno a estos resultados se pudo obtener por primera vez una estabilización completa de cuatro modelos diferentes para la estructura geométrica y electrónica de la mordenita modificada.

Se eligieron los dos modelos más estables para estudiar la adsorción de tolueno en tres posiciones diferentes. Los resultados teóricos indican que las principales interacciones del tolueno con la zeolita están dadas entre el grupo metilo con un sitio de oxígeno de la red a la que se suma también la interacción entre los electrones π del anillo aromático y la base de Lewis generada por la incorporación del catión.

Además, se calculó el espectro IR del tolueno verificándose en la fase adsorbida el corrimiento de los modos principales de vibración relacionados con el estiramiento del doble enlace del anillo aromático, así como la desaparición de uno de ellos.

Estos resultados están en un todo de acuerdo con resultados experimentales previos obtenidos por el grupo de trabajo y por lo tanto se constituyen en una sólida base para progresar en el diseño de nuevos materiales con las condiciones de adsorción deseadas.

Perspectivas

En una primera etapa se estudiará la adsorción de Tolueno sobre mordenita previamente dopada con cationes de Cs^+ . Posteriormente se cambiará el HC para pasar a metano o algún formaldehído.

Las propiedades que se analizarán son energías totales y de enlaces, composición de los orbitales moleculares de frontera, transferencias de carga entre adsorbatos y sitios activos del sustrato, sitios y geometrías de adsorción. También se espera poder evaluar estados vibracionales -susceptibles de ser medidos con espectroscopía infrarroja- y su dependencia con la temperatura. Complementariamente se calcularán los índices de reactividad química como la electrofilicidad, las funciones de Fukui y la dureza y suavidad química. La utilización de estos índices da una rápida noción de los sitios preferenciales de adsorción, zonas de aceptación (o cesión) de electrones antes de hacer interactuar el soporte con las moléculas adsorbidas.

Posteriormente se abordará el problema de la adsorción de CO_2 eligiendo como sustrato un silicoaluminato que sea sintetizado en el laboratorio del INCAPE de la FIQ.

Desde el punto de vista experimental se progresará en el estudio de nuevos soportes zeolíticos como adsorbentes de hidrocarburos. En particular, la capacidad y dinámica de la adsorción se determinará mediante un equipo de flujo consistente en un lecho diferencial de adsorbente, el cual será alimentado con mezclas de hidrocarburos en diferentes flujos, temperaturas y concentraciones. Inicialmente fluirá un gas inerte (He) en el lecho del adsorbedor, y luego se introducirá un escalón del hidrocarburo puro o mezcla de HCs de cadena lineal con un aromático. La concentración de salida del hidrocarburo en función del tiempo corresponderá a lo que se conoce como “curva de ruptura”. Una vez saturada la zeolita, se realiza un barrido en corriente de inerte a temperatura controlada y se obtiene la curva de desorción. De esta manera se podrá determinar la capacidad de adsorción de las diferentes materiales y además, con las variaciones de la concentración frente al tiempo los coeficientes de difusión. Por otro lado, mediante FTIR es posible analizar la naturaleza de las interacciones que ocurren entre las moléculas de HC adsorbido y la

superficie del material, y como ellas se modifican con el aumento de la temperatura del sistema.

Gracias a la colaboración con el grupo del INCAPE-FIQ/UNL se podrán comparar con experimentos de elaboración y caracterización de muestras especiales con resultados predictivos teóricos. Este trabajo mixto podrá ser un punto de partida para el diseño de nuevos dispositivos con combinaciones molécula-sustrato susceptibles de ser aplicadas en catálisis y adsorbentes

Bibliografía

- [1] A. Aviram and M. Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical Phys. Lett.*, 29:277, 1974.
- [2] C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram. *Nature*, 408:541, 2000.
- [3] S. C. Chang, Z. Li, C. N. Lau, B. Larade, and R. S. Williams. *Appl. Phys. Lett.*, 83:3198, 2003.
- [4] S. R. Carlo, A. J. Wagner, and D. H. Fairbrother. *J. Phys. Chem. B*, 104:6633, 2000.
- [5] J. K. Blasie, D. J. Tobias, W. Mar, and M. L. Klein. *Appl. Phys. Lett.*, 83:3198, 2003.
- [6] R. J. Farrauto and R. M. Heck. *Cata. Today*, 55:179, 2000.
- [7] Y. Traa, B. Burger, and J. Weitkamp. *Microp. and Mesop. Mat.*, 30:3–41, 1999.
- [8] V. I. Pârvulescu, P. Grange, and B. Delmon. *Cata. Today*, 46:233, 1998.
- [9] J. Jiráť, M. Kubíček, and M. Marek. *Chem. Eng. Sci.*, 56:1597, 2001.
- [10] K. F. Czaplewski, T. L. Reitz, Y. Kim, and R. Q. Snurr. *Microp. and Mesop. Mat.*, 56:55, 2002.
- [11] A. Shichi, A. Stsuma, and T. Hattori. *Cata. Today*, 93-95:777, 2004.
- [12] S. P. Elangovan, M. Ogura, Y. Zhang, N. Chino, and T. Okubo. *Appl. Catal. B*, 57:31, 2004.
- [13] D. W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley and N. Y.
- [14] A. Taguchi and F. Schu. *Microp. and Mesop. Mat.*, 77:1, 2005.
- [15] W. Gac, A. Derylo Marczevska, S. Pasieczna-Patkowska, N. Popivnyak, and G. Zukocinski. *J. Molec. Catal.*, 268:15, 2007.

-
- [16] D. Barthomeuf and A. De Mallmann. *Stud. Surf. Sc. Catal*, 37:365, 1988.
- [17] S. Dzwigaj, A. De Mallmann, and D. Barthomeuf. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86:431, 1990.
- [18] A. De Mallmann and D. Barthomeuf. *Zeolites*, 8:292, 1988.
- [19] D. Barthomeuf and B. L. Su. *J. Catal.*, 139:81, 1993.
- [20] K. Itabashi, A. Matsumoto, T. Ikeda, M. Kato, and K. Tsutsumi. *Microp. and Mesop. Mat.*, 101:57, 2007.
- [21] Th. Demuth, L. Benco, J. Hafner, H. Toulhoat, and F. Hutschka. *J. Chem. Phys.*, 114:3703, 2001.
- [22] Q. Huang, H. Vinh-Thang, A. Malekian, M. Eic, D. Trong-On, and S. Kaliaguine. *Microp. and Mesop. Mat.*, 87:224, 2006.
- [23] A. Iliyas, M. H. Zahedi-Niaki, M. Eic, and S. Kaliaguine. *Microp. and Mesop. Mat.*, 102:171, 2007.
- [24] Z. Sarshar, M. H. Zahedi-Niaki, Q. Huang, and S. Kaliaguine. *Microp. and Mesop. Mat.*, 118:373, 2009.
- [25] M. J. Frisch et al GAUSSIAN03 Revisión D.1.
- [26] O. F. Sankey and D. J. Niklewski. *Phys. Rev. B*, 40:3979, 1989.
- [27] A. A. Demkov, J. Ortega, O. F. Sankey, and M. P. Grumbach. *Phys. Rev. B*, 52:1618, 1995.
- [28] J. P. Lewis, K. R. Glaesemann, G. A. Voth, J. Fritsch, A. A. Demkov, J. Ortega, and O. F. Sankey. *Phys. Rev. B*, 64:195103, 2001.
- [29] P. Jelínek, H. Wang, J. P. Lewis, O. F. Sankey, and J. Ortega. *Phys. Rev. B*, 71:235101, 2005.
- [30] R. M. Serra, E. E. Miró, P. G. Bolcatto, and A. V. Boix. *Actas del XXII CICAT.*, Chile:3–41, 2010.
- [31] R. M. Serra, E. E. Miró, P. G. Bolcatto, and A. V. Boix. *Microp. and Mesop. Mat.*, 147:17, 2012.
-

- [32] S. Auerbach, K. Carrado, and P. Dutta. *Handbook of Zeolite Science and Technology*, page 928, 2003.
- [33] A. Jentys, H. Tanaka, and J. A. Lercher. *J. Phys. Chem. B*, 109:2254, 2005.
- [34] A. F. Cronstedt. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, Stockholm*, 17:120–123, 1756.
- [35] E. A. Pidko. *Chem. Reactivity of Cation-Exchanged Zeolites*, pages 1–2, 2008.
- [36] J. J. Gómez Gualdrón. *Determinación de la fuerza básica y su distribución en zeolitas tipo fajusitas (X;Y) por medio de indicadores tipo Hammett*. 2007.
- [37] J. M. Thomas and K. Zamarev. *IUPAC, Chemistry for the 21st Century, Blackwell Scientific Publication*, 1992.
- [38] Encyclopaedia Britannica online. page Access date, 2009.
- [39] A. Alberti, P. Davoli, and G. Vezzolini. *Z. Kristallogr*, 175:249, 1996.
- [40] R. Grybos, J. Hafber, L. Benco, and H. Toulhoat. *J. Phys. Chem. C*, 111:6454, 2007.
- [41] C. Villavicencio, A. Molina, and L. Fernández. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 4:13, 2009.
- [42] W. Löwenstein. *J. Am. Mineral*, 39:92, 1954.
- [43] T. Demuth, J. Hafner, L. Benco, and H. Toulhoat. *J. Phys. Chem.*, 104:4593, 2000.
- [44] W. Mortier. *Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites*. Butterworths Sci. Ltd.: Guilford, 1982.
- [45] J. Dedecek, B. Wichterlova, , and Z. Sobalik. *J. phys. chem. b*. 103:1462, 1999.
- [46] E. C. Moretti. *Chem. Eng. Pro.*, 98:30, 2002.
- [47] F. Eder and J. A. J. A. Lercher. *J. Phys. Chem. B*, 101:1273, 1997.
- [48] J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone, and V. R. Saunders. *Chem. Rev.*, 94:2095, 1994.
- [49] D. J. Parillo and R. J. Gorte. *J. Phys. Chem.*, 97:8786, 1993.
- [50] J. M. Vollmer, E. V. Stefanovich, and T. N. Truong. *J. Phys. Chem. B*, 103:9415, 1999.
-

-
- [51] L. Benco, Th. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka, and H. Toulhoat. *J. Phys. Chem.*, 114:6327, 2001.
- [52] I. Graca, J. D. Comparot, S. Laforge, P. Magnoux, J. M. Lopes, M. F. Ribeiro, and F. R. Ribeiro. *Energy Fuels*, 23:4224, 2009.
- [53] S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka, and H. Tanaka. *Environ. Sci. Technol.*, 37:1048, 2003.
- [54] Y. T. Chua, P. C. Stair, J. B. Nicholas, W. Song, and J. f. Haw. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:866, 2003.
- [55] C. Laborde-Boutet, G. Joly, A. Nicolaos, M. Thomas, and P. Magnoux. *Innd. Eng. Chem. Res.*, 45:8111, 2006.
- [56] C. Laborde-Boutet, G. Joly, A. Nicolaos, M. Thomas, and P. Magnoux. *Innd. Eng. Chem. Res.*, 45:6758, 2006.
- [57] D. Barthomeuf. *Catalysis Reviews*, 38:4:521, 1996.
- [58] I. N. Levine. *Química Cuántica 5 edición*. Edited por Pearson Educación S. A., 2005.
- [59] P. W. Atkins and R. S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 2005.
- [60] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Funtional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [61] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:864, 1964.
- [62] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140:1136, 1965.
- [63] U. von Barth and L. Hedin. *J. Phys. C*, 5:1692, 1972.
- [64] J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 33:8800, 1986.
- [65] y G. J. Iafrate, J. B. Krieger, and Y. Li. *Phys. Rev. A*, 45:101, 1992.
- [66] y G. J. Iafrate, J. B. Krieger, and Y. Li. *Phys. Rev. A*, 46:5453, 1992.
- [67] J. Harris. *Phys. Rev. B*, 31:1770, 1985.
-

- [68] J. C. Slater and G. F. Koster. *Phys. Rev.*, 94:1498, 1954.
- [69] A. P. Horsfield. *Phys. Rev. B*, 56:6594, 1997.
- [70] J. P. Lewis, K. R. Glaesemann, G. A. Voth, J. Fritsch, A. A. Demkov, J. Ortega, and O. F. Sankey. *Phys. Rev. B*, 64:195103, 2001.
- [71] Nanosurf [Lab]. <http://nanosurf.fzu.cz/wiki/doku.php?id=fireball>. 2013.
- [72] C. Baerlocher and Database of Zeolite Structures IZA Structure Commission L. McCusker. <http://www.iza-structure.org/databases/>, accessed on April 16. 2010.
- [73] W. M. Meier. *Z. Kristallogr.*, 115:439, 1961.
- [74] P. Simoncic and T. Armbruster. *Am. Mineral*, 89:421, 2004.
- [75] Y. Oumi, T. Kanai, B. Lu, and T. Sano. *Microp. and Mesop. Mat.*, 101:127, 2007.
- [76] J. L. Schlenker, J. J. Pluth, and J. V. Smith. *Mater. Res. Bull*, 14:751, 1979.
- [77] L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, and H. Toulhoart. *J. Phys. Chem.*, 109:22491, 2005.
- [78] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Medical Management Guidelines (MMGs) for Toluene. <http://www.atsdr.cdc.gov/MHMI/mmg56.htm>, 2003.
- [79] Toluene Organización Mundial de la Salud (OMS). Environmental Health Criteria 52. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc52.htm>, 2003.
- [80] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [81] R. C. Weast. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed, 1983.
- [82] S. Sferco. *Apuntes curso de estructura electrónica de sólidos*, 2008.
- [83] V. R. Choudhary and K. Mantri. *Microp. and Mesop. Mat.*, 46:47, 2001.
- [84] E. Beerdsen, B. Smit, and S. Calero. *J. Phys. Chem. B.*, 106:10659, 2002.
- [85] Base de Datos de Referencia Estándar del NIST Número 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [86] J. C. Poucher. *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 1981.
- [87] G. B. Larrubia. *Appl. Catal. B.*, 39:343, 2002.
- [88] B. L. Su, V. Norberg, and J. Martens. *Microp. and Mesop. Mat.*, 25:151, 1998.
-