



**UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA**

*La Universidad Católica de Loja*

**ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA**

**TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO**

**Estudio químico-cuántico de la capacidad de adsorción de un colorante orgánico en un modelo de zeolita.**

**TRABAJO DE TITULACIÓN.**

**AUTORA:** Ganazhapa Pizarro, Verónica Elizabeth

**DIRECTORA:** González Pérez, Silvia, Ph.D.

**LOJA – ECUADOR**

**2020**



*Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NC-SA: Reconocimiento-No comercial-Compartir igual; la cual permite copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, mientras se reconozca la autoría original, no se utilice con fines comerciales y se permiten obras derivadas, siempre que mantenga la misma licencia al ser divulgada. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>*

2020

## APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Doctora

Silvia González Pérez.

### **DOCENTE DE LA TITULACIÓN**

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación: “Estudio químico-cuántico de la capacidad de adsorción de un colorante orgánico en un modelo de zeolita”, realizado por Ganazhapa Pizarro Verónica Elizabeth, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, enero del 2020.

f) .....

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo, Ganazhapa Pizarro Verónica Elizabeth, declaro ser autora del presente trabajo de titulación: “**Estudio químico-cuántico de la capacidad de adsorción de un colorante orgánico en un modelo de zeolita**”, de la Titulación de Ingeniería Química, siendo la Dra. Silvia González Pérez directora del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además, certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 88 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado o trabajos de titulación que se realicen con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”

f. ....

**Autora:** Verónica Elizabeth Ganazhapa Pizarro

**Cédula:** 1150230421

## **DEDICATORIA**

Este trabajo se lo dedico a los pilares fundamentales de mi vida: Dios, la Virgen María y mi familia.

## AGRADECIMIENTO

Empiezo esta sección agradeciendo a Dios y a la Virgen de El Cisne por permitirme culminar esta etapa de mi vida. Empecé la carrera sin saber muy bien lo que me esperaba y salgo con la satisfacción de no haberme equivocado al elegirla. Durante estos cinco años he vivido grandes experiencias y he tenido la oportunidad de conocer a personas increíbles con las que he pasado más de un momento de alegría, fiestas, viajes y risas, pero también de noches en vela, frustraciones, lágrimas y unas marcadas ojeras.

Quiero expresar no solo mi más profundo agradecimiento si no también una gran admiración a mi directora de tesis la Doctora Silvia González por acogerme como su tesista desde el momento en que acudí a su despacho. Sin su ayuda y sus enseñanzas no estaría hoy aquí presentando este trabajo. Gracias por tenerme tanta paciencia y por las horas en las que se sentaba conmigo a explicarme cómo funciona la química computacional. También a los miembros del tribunal, el Ph.D Jorge Ontaneda y el Mgtr. Richard Rivera por su ayuda en la corrección de estas memorias y su ayuda en el desarrollo de la misma.

Tengo que darle las gracias a mi familia, mi motor de todos los días. A mi mamá María Pizarro, mi papá José Ganazhapa, por la vida, por apoyarme en los estudios, por no dejarme sola ni un minuto de mi vida, por sus consejos y sus habladas que bien merecidas las tenía. Infinitas gracias por no perder la esperanza en mí a pesar de haberles hecho enojar muchas veces. Agradezco a mis hermanas María José, Nelly, Daniela, Liliana, a mis hermanos Marco y Mateo y a mi sobrino Fabricio, qué serían de mis días sin sus ocurrencias, sin sus sonrisas y sus inmensas ganas de triunfar. Verlos crecer me llena de orgullo y me encanta ser parte de esta gran familia imperfectamente perfecta. Los amo muchísimo a todos y me faltan las palabras para agradecerles por todo lo que hacen por mí.

Quiero también darle las gracias a mis amigas de toda la vida a las que considero como mis hermanas, Jennifer y Edith. Cada mensaje, cada salida y cada palabra de ustedes me anima a seguir, gracias por estar en los días más difíciles y en los que más insoportable estaba hasta el punto en que terminaba llorando. Gracias por apoyarme y no dejarme sola, por sus incontables llamadas y grandes consejos, por todo lo que hemos pasado y por lo que nos falta por vivir.

A mis amigas Lorena, Arianna y Andrea. Sin lugar a dudas esta estadía ha sido más amena con su amistad. Hemos pasado por un sin número de cosas juntas, tantas tardes en la biblioteca o en casa de alguna de nosotras sin comer y con sueño, tantas salidas, risas y dolor. De ustedes me llevo su perseverancia, sus consejos, su alegría y sus ganas de superación. Gracias por apoyarme y no dejarme caer cuando sentía que el camino se ponía duro.

No puedo dejar pasar la oportunidad de agradecer a mi tocaya, Verónica Curipoma, que más que una amiga, es otra hermana para mí. A ti te debo agradecer por tus sabias y tan acertadas palabras, por los consejos que me has dado y que me han ayudado a crecer como persona, a ser una mejor hija, una mejor amiga, una mejor hermana y una mejor mujer. Te agradezco por las salidas a comer helado y por escuchar todos los relatos que seguramente ya eran muy repetidos. Y sobre todo que siempre le hayas sacado el lado bueno a todo haciéndome ver que hay una salida y que los planes de Dios son perfectos. Tu forma tan bonita de ver la vida me llena de esperanza y me hace admirarte muchísimo.

También agradezco a un amigo de toda la vida, Ulises, por los tan grandes 18 años de amistad. Son muchísimas cosas que te tengo que agradecer, pero principalmente por escucharme y no juzgarme por las locas y no tan acertadas decisiones que muchas veces he tomado. Gracias por crecer conmigo.

Finalmente agradezco a mis compañeros de titulación, a mis profesores y más amigos: Nelson, Lynda, Jessica, Marjorie, Hipatia, Carlos, David, Jorge, Patricia, Andryc, Pablo, Edison, y a todos quienes directa o indirectamente me ayudaron en este trayecto con una palabra de ánimo, un dulce o una sonrisa.

A todos muchas gracias.

Verónica Ganazhapa.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA .....	i
APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN .....	ii
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO .....	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS .....	vii
ÍNDICE DE TABLAS .....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
RESUMEN.....	1
ABSTRACT .....	2
INTRODUCCIÓN .....	3
CAPÍTULO I .....	6
MARCO TEÓRICO .....	6
1.1. Zeolitas.....	7
1.1.1. Aspectos Generales.....	7
1.1.2. Estructura.....	7
1.1.3. Propiedades.....	9
1.1.3.1. Adsorción.....	10
Tipos de adsorción .....	11
1.1.3.1.1. Fisisorción o adsorción física.....	11
1.1.3.1.2. Quimisorción o adsorción química.....	12
1.1.3.2. Intercambio iónico.....	12
1.1.3.3. Actividad catalítica.....	13
1.1.4. Aplicaciones.....	13
1.2. Zeolita tipo faujasita .....	13
1.3. Zeolitas tipo X o Y.....	14
1.3.1. Relación Si/Al.....	14
1.4. Colorantes.....	15

1.4.1.	Colorantes azoicos.....	15
1.4.2.	Naranja de metilo.....	16
1.4.3.	Contaminación por colorantes.....	16
1.4.4.	Remoción de colorantes.....	17
CAPÍTULO II .....		19
METODOLOGÍA.....		19
2.1.	Mecánica Cuántica .....	20
2.1.1.	Ecuación de onda de Schrödinger.....	21
2.1.2.	Teoría del funcional de la densidad (DFT).....	22
2.1.2.1.	<i>El modelo de Kohn – Sham</i> .....	23
2.1.2.2.	<i>Aproximación local de la densidad (LDA)</i> .....	24
2.1.2.3.	<i>Aproximación del gradiente generalizado (GGA)</i> .....	25
2.2.	Programas computacionales.....	25
2.2.1.	Materials Studio.....	25
2.2.1.1.	<i>Materials Studio Adsorption Locator</i> .....	26
2.2.2.	Visual Molecular Dynamics (VMD).....	26
2.2.3.	Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP).....	26
2.2.3.1.	<i>Parámetros de cálculo</i> .....	27
2.3.	Modelado de moléculas .....	27
2.3.1.	Faujasita tipo X.....	27
2.3.2.	Faujasita tipo Y.....	29
2.3.3.	Naranja de metilo.....	29
CAPÍTULO III .....		31
RESULTADOS .....		31
3.1.	Energía de adsorción .....	32
3.2.	Estructura optimizada de la faujasita tipo X.....	32
3.2.1.	Energía libre de la faujasita X.....	33
3.3.	Estructura optimizada de la faujasita tipo Y.....	34
3.3.1.	Energía libre de la faujasita tipo Y.....	35

<b>3.4. Estructura optimizada del naranja de metilo .....</b>	<b>36</b>
<b>3.4.1. Energía libre del naranja de metilo.....</b>	<b>38</b>
<b>3.5. Estructura optimizada del naranja de metilo adsorbido en la faujasita X .....</b>	<b>38</b>
<b>3.5.1. Energía libre del naranja de metilo adsorbido en la faujasita X. ....</b>	<b>39</b>
<b>3.6. Estructura optimizada del naranja de metilo adsorbido en la faujasita Y .....</b>	<b>40</b>
<b>3.6.1. Energía libre del naranja de metilo adsorbido en la faujasita Y. ....</b>	<b>42</b>
<b>3.7. Energías de adsorción del naranja de metilo en las faujasita X y Y .....</b>	<b>43</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>46</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>47</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>48</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de las zeolitas en función al tamaño de poro .....	11
<b>Tabla 2.</b> Tamaño de cavidad y ventana de algunas zeolitas.....	11
<b>Tabla 3.</b> Principales diferencias entre fisorción y quimisorción.....	12
<b>Tabla 4.</b> Principales métodos de remoción de colorantes.....	17
<b>Tabla 5.</b> Longitudes de enlace (Å) entre los átomos.....	37

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Unidad estructural primaria de construcción de las zeolitas .....	8
<b>Figura 2.</b> Unidades estructurales secundarias de construcción de las zeolitas.....	8
<b>Figura 3.</b> Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita .....	9
<b>Figura 4.</b> Estructura de una zeolita tipo faujasita.....	14
<b>Figura 5.</b> Naranja de metilo .....	16
<b>Figura 6.</b> Visualización de faujasita tipo X en VMD .....	28
<b>Figura 7.</b> Visualización de faujasita tipo Y en VMD .....	29
<b>Figura 8.</b> Estructura del naranja de metilo visualizado en Materials Studio .....	30
<b>Figura 9.</b> Diámetro de la cavidad central en la estructura optimizada de la faujasita X.....	33
<b>Figura 10.</b> Iteraciones de energía libre de la faujasita X.....	34
<b>Figura 11.</b> Diámetros en la estructura optimizada de la faujasita Y. a) Cavidad central. b) Poros o cavidades secundarias. ....	35
<b>Figura 12.</b> Iteraciones de energía libre de la faujasita Y.....	36
<b>Figura 13.</b> Estructura optimizada del naranja de metilo.....	37
<b>Figura 14.</b> Iteraciones de energía libre en el naranja de metilo .....	38
<b>Figura 15.</b> Naranja de metilo adsorbida en faujasita tipo X visualizada en VMD .....	39
<b>Figura 16.</b> Iteraciones de energía libre del naranja de metilo en la faujasita X .....	40
<b>Figura 17.</b> Naranja de metilo adsorbida en faujasita tipo Y visualizada en VMD. a) Visualización de la cavidad central. b) Visualización de las cavidades secundarias. ....	41
<b>Figura 18.</b> Formación de enlace entre el grupo hidroxilo del adsorbente y uno de los oxígenos del colorante .....	42
<b>Figura 19.</b> Iteraciones de energía libre del naranja de metilo en la faujasita Y .....	43

## RESUMEN

La presente investigación muestra el estudio de la capacidad de adsorción del naranja de metilo en zeolitas tipo faujasita X e Y mediante datos obtenidos con modelos computacionales.

Las zeolitas y la molécula del adsorbato fueron modeladas empleando el software *Materials Studio*. La faujasita X está conformada por 108 átomos de silicio, 84 átomos de aluminio, 84 átomos de hidrógeno y 384 átomos de oxígeno con una relación Si/Al de 1.28. Su contraparte, la zeolita tipo Y contiene 138 átomos de silicio, 54 átomos de aluminio, 54 átomos de hidrógeno y 384 átomos de oxígeno (relación Si/Al de 2.5). La estructura del naranja de metilo se obtuvo de la base de datos moleculares *ChemSpider*.

Para calcular las energías de adsorción se realizaron cálculos DFT utilizando el programa VASP.

La energía de adsorción calculada para la faujasita X fue de 0.3 eV (30.87 kJ/mol), lo que sugiere una interacción débil (fisisorción). Por otro lado, con un valor de 3.62 eV (324.52 kJ/mol), la interacción del colorante con la faujasita Y es fuerte, lo que involucra principalmente interacciones químicas (quimisorción).

*Palabras clave:* Adsorción; Zeolitas; Naranja de metilo; Energía de adsorción; Modelos computacionales.

## ABSTRACT

By employing computer simulations, the present thesis examines the capacity of X-type and Y-type faujasite zeolites to adsorb methyl orange, an organic compound widely used in the dye industry.

The zeolites and the adsorbate structures were modeled employing the *Materials Studio* software. The X-type faujasite zeolite consisted of 108 silicon atoms, 84 aluminum atoms, 84 hydrogen atoms, and 384 oxygen atoms, giving a Si/Al ratio of 1.28. Its counterpart, the structure of Y-type faujasite zeolite, contained 138 silicon atoms, 54 aluminum atoms, 54 hydrogen atoms, and 384 oxygen atoms (Si/Al ratio of 2.5). The structure of methyl orange was obtained from *ChemSpider* molecular database.

To calculate adsorption energies, Density Functional Theory (DFT) total-energy calculations were performed using the VASP program.

The computed adsorption energy for the X-type faujasite zeolite was 0.3 eV (30.87 kJ/mol) which suggests a weak interaction (physisorption). On the other hand, with a calculated value of 3.62 eV (324.52 kJ/mol), the interaction of the dye with Y-type faujasite zeolite is strong, involving chemical interactions mostly (chemisorption).

*Keywords:* Adsorption; Zeolites; Methyl orange; Adsorption energy; Computational models

## INTRODUCCIÓN

El ambiente se ha visto deteriorado debido al rápido desarrollo antropogénico y tecnológico evidenciado en los últimos años, pues muchas de estas actividades producen elementos y residuos muy variados en su composición. Estos residuos terminan siendo desechados al entorno sin una evaluación del riesgo que producen, siendo uno de los más afectados, el entorno acuático.

El alto nivel de contaminantes que se producen en las industrias y que derivan a los cuerpos de agua ha causado un deterioro en la vida marina y sus cadenas alimenticias, además de potenciales efectos cancerígenos. Uno de los problemas que ocasionan estos residuos radica en la gran cantidad de colorantes ligados a las industrias textiles, de cuero, alimentarias y de papel; cuyo color impide la penetración de luz que es esencial para los ecosistemas acuáticos. Además, estas sustancias pueden llegar a los sistemas de riego de productos para el consumo humano (Ramirez Llamas, Jacobo Azuara, & Martinez Rosales, 2015).

Es por ello que se requiere una remoción efectiva de los contaminantes antes de ser descargados a los cuerpos acuáticos. Existen diversos métodos físicos, químicos y biológicos que se han implementado para este fin, aunque aún no se consigue una extracción del 100% del contaminante. Algunas investigaciones, como la llevada a cabo por Morales-Guzmán & Melgoza-Alemán, (2009) que combina técnicas de adsorción con mecanismos de reducción en un reactor de lecho expandido con carbón activo, y otro reactor con biomasa suspendida, han conseguido resultados efectivos. Sin embargo, por su alto costo no puede ser implementado por pequeñas industrias.

Como alternativa, se propone la utilización de sólidos, como las zeolitas, para la remoción de colorantes. Este es un método mucho más económico, amigable con el medio ambiente y viable para gran cantidad de empresas.

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados que poseen una estructura cristalina tridimensional, constituida por átomos de aluminio, silicio y oxígeno con metales alcalinos o alcalino-térreos (como sodio y calcio). Se caracterizan por tener alta porosidad, lo que les permite retener diversas sustancias en su interior. Su composición hace que liberen agua al ser quemadas e intercambiar iones para modificar su composición.

En el sur de Ecuador se encuentra una gran cantidad de yacimientos de arcillas distribuidas en Cuenca, Loja, Malacatos y Vilcabamba que pueden ser transformadas en zeolitas y ser usadas para eliminar contaminantes de los fluidos acuíferos.

En esta investigación se realizaron cálculos mecano cuánticos con el fin de conocer la capacidad de remoción del colorante naranja de metilo en zeolitas tipo faujasita X e Y.

En el capítulo I se presentan conceptos generales de zeolitas, sus aplicaciones, su estructura y sus propiedades de: adsorción, de intercambio iónico y actividad catalítica. De la misma manera se abordó el problema de la contaminación por colorantes citando algunos ejemplos de métodos usados para su remoción.

El capítulo II aborda la metodología utilizada para el modelado de las estructuras de las faujasitas tipo X e Y, así como la del naranja de metilo. También se describen los programas computacionales empleados para modelar y optimizar las estructuras como son *Materials Studio*, *Visual Molecular Dynamics* y *Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP)*.

En el capítulo III se describen los resultados obtenidos de la optimización de las moléculas, la energía de los modelos de las faujasitas y del colorante y, la energía de adsorción del naranja de metilo en los modelos de las faujasitas X e Y. Finalmente, se presentan las conclusiones del estudio realizado y algunas recomendaciones.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

- Estudiar mediante un modelo químico cuántico, la capacidad de adsorción del naranja de metilo en zeolitas tipo Faujasita X e Y.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modelar las estructuras de las zeolitas y del colorante con el programa *Materials Studio* y la base de datos que el mismo posee.
- Identificar el sitio de adsorción del colorante en la zeolita usando una de las herramientas del programa *Materials Studio*, denominada *Adsorption Locator*.
- Optimizar y calcular la energía de la zeolita, la molécula y la energía de adsorción del naranja de metilo en las dos zeolitas (X e Y) usando el programa VASP.

**CAPÍTULO I**  
**MARCO TEÓRICO**

## 1.1. Zeolitas

### 1.1.1. Aspectos Generales.

Las zeolitas fueron reconocidas por primera vez en 1756 por el mineralogista sueco Barón Alex Fredrik Cronstedt. Estos materiales son aluminosilicatos hidratados formados especialmente de tetraedros de aluminio ( $AlO_4$ )<sup>-</sup> y silicio ( $SiO_4$ ) interconectados por átomos de oxígeno. Su nombre proviene de las palabras griegas *zeo*, hervir y *lithos*, piedra, describiendo a las zeolitas como “piedras hirvientes” por el desprendimiento de vapor que se observó al estudiar al mineral estilbita. (Cortés, 2009)

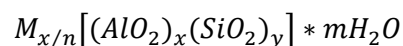
Estos materiales presentan tamaño de poro pequeño, entre 3 y 10 Å (Manrique Losada, Constanza Bonilla, Buitrago Chica, Otálora Bonilla, & Salamanca, 2015). Su estructura forma cavidades que pueden ser ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento; estas moléculas de agua son las que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible (Manrique Losada et al., 2015), que pueden ser afectados por factores como la estructura cristalina de la zeolita, la concentración y naturaleza de los iones o el pH.

Las zeolitas por sus características químicas, físicas y estructurales son adecuadas para diversas aplicaciones tales como la adsorción de cationes, la separación, y el intercambio iónico y la catálisis (Castaldi, Santona, Enzo, & Melis, 2008).

### 1.1.2. Estructura.

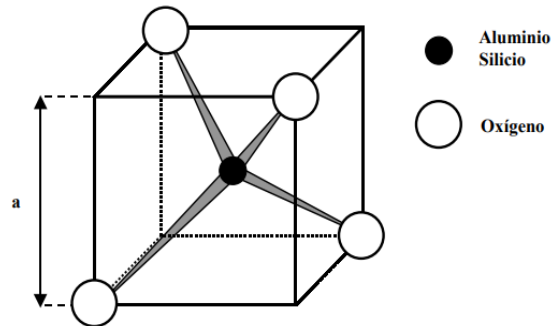
La composición de las zeolitas es parecida a la de los feldespatos, cuya estructura consiste en una base de silicio que ha sido sustituida por átomos de aluminio, pero se diferencian en que la conformación de las zeolitas es más abierta y estos aluminosilicatos presentan grandes espacios moleculares que son llamados canales o cavidades dentro de las cuales se encuentran cationes de compensación como  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $K^+$ , entre otros, así como moléculas de agua (Bustillos Yaguana & Suin Arévalo, 2014).

Todas las zeolitas poseen una misma fórmula general:



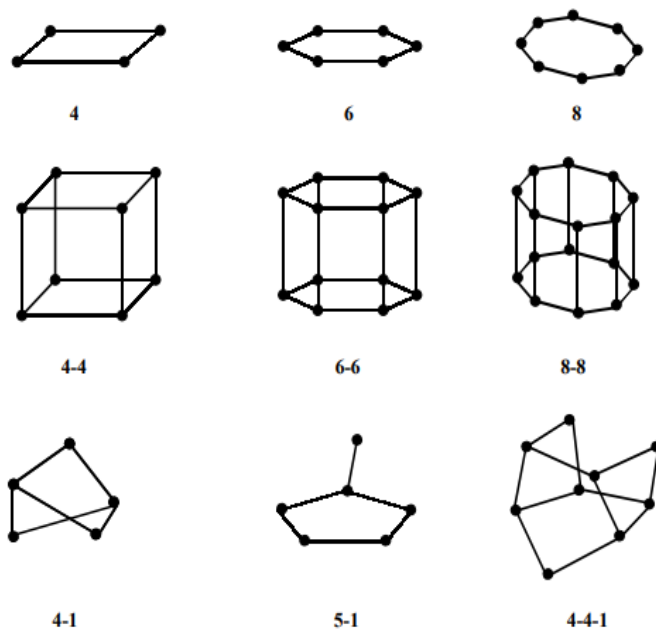
Donde **M** es un catión de valencia **n**, **x** es el número de átomos de aluminio, **y** es el número de átomos de silicio y **m** es el número de moléculas de agua presentes (Cortés, 2009).

Las unidades primarias de construcción de la estructura tridimensional de las zeolitas son los tetraedros, tanto de silicio (en  $\text{SiO}_4$ ) como de aluminio (en  $\text{AlO}_4$ ) en el centro, que comparten iones de oxígeno en los vértices (*figura 1*).



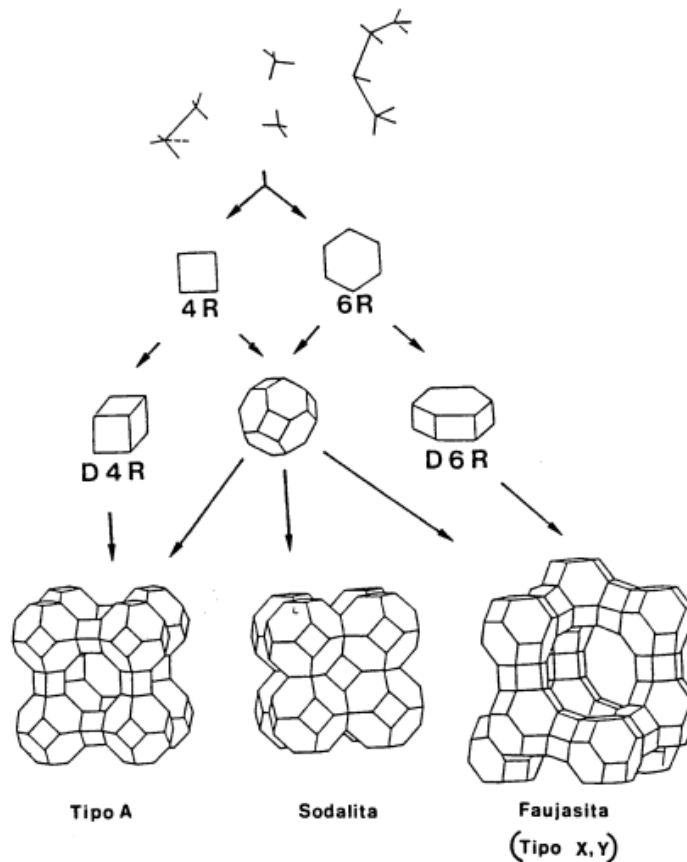
**Figura 1.** Unidad estructural primaria de construcción de las zeolitas  
**Fuente:** Gómez Martín, (2001)  
**Elaboración:** Gómez Martín, (2001)

La unión de los tetraedros mediante los átomos de oxígeno da lugar a la formación de estructuras poliédricas que a su vez constituyen estructuras secundarias (*figura 2*), mismas que al unirse forman estructuras terciarias más o menos complejas. La unidad secundaria de construcción se conoce como sodalita o jaula  $\beta$  de las cuales se forman la mayoría de las zeolitas.



**Figura 2.** Unidades estructurales secundarias de construcción de las zeolitas  
**Fuente:** Gómez Martín, (2001)  
**Elaboración:** Gómez Martín, (2001)

La formación de los diferentes tipos de zeolitas se debe a las diversas formas de coordinación de los tetraedros, así como de la relación silicio/aluminio que presentan (*figura 3*).



**Figura 3.** Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita  
**Fuente:** Gómez Martín, (2001)  
**Elaboración:** Gómez Martín, (2001)

Como describe Gómez Martín, (2001), “en este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes”.

### 1.1.3. Propiedades.

Las aplicaciones de las zeolitas se encuentran en relación a sus propiedades físico químicas, las cuales dependen de su estructura, armazón molecular y composición catiónica.

Así, en función a lo antes expresado, se identifican como propiedades más importantes la adsorción, el intercambio iónico y la actividad catalítica.

### **1.1.3.1. Adsorción.**

La adsorción es el proceso mediante el cual las moléculas, iones o átomos de un sólido atraen y retienen las moléculas de otro compuesto por interacciones químicas o por acción de las fuerzas de Van der Waals que provocan el acercamiento de las moléculas a la superficie. De esta manera, cuando se pone en contacto una sustancia gaseosa o una líquida, denominada adsorbato, con un sólido, se produce una interacción con la superficie del sólido adsorbente.

García Martínez (2002) afirma:

A distancias suficientemente grandes, no existe una interacción apreciable entre ambas, y, por lo tanto, la energía de este sistema es próxima a cero. A medida que la molécula se acerca a la superficie, la energía del sistema comienza a disminuir debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie empiezan a ser compensados (...). Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima.

La eficiencia de la adsorción en zeolitas se debe a la superficie interna que posee. Cuando se encuentra en estado de deshidratación, se crea una superficie interna de gran tamaño (300 – 800 m<sup>2</sup>/g) que permite la retención de moléculas cuyo diámetro es inferior al de la cavidad central o las cavidades secundarias o poros (Gomez Martin, 2001). La adsorción, además de ser determinada por el tamaño de poro, se ve influenciada por la concentración del soluto, la temperatura y la superficie del adsorbente.

La estructura de la zeolita posee una red de cavidades que forman un sistema de canales que facilitan la adsorción de moléculas u otros adsorbatos.

Considerando el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros, las zeolitas se pueden clasificar de acuerdo a la tabla 1 (Torres, 2005).

**Tabla 1.** Clasificación de las zeolitas en función al tamaño de poro

<b>Zeolita</b>	<b>Átomos de O que forman la abertura</b>	<b>Diámetro de poro – <math>\theta</math> (Å)</b>
<b>Poro extragrande</b>	18	$\theta > 9$
<b>Poro grande</b>	12	$6 < \theta < 9$
<b>Poro mediano</b>	10	$5 < \theta < 6$
<b>Poro pequeño</b>	8	$3 < \theta < 5$

Fuente: Torres, (2005)

Elaboración: Torres, (2005)

En la tabla 2 se presentan algunos ejemplos de zeolitas según el diámetro de su cavidad.

**Tabla 2.** Tamaño de cavidad y ventana de algunas zeolitas

<b>Zeolita</b>	<b>Diámetro del poro (Å)</b>	<b>Diámetro de la cavidad (Å)</b>
Sodalita	2.6	11.4
Linde A	4.1	
Erionita A	3.6 x 5.2	
ZSM-5	5.1 x 5.5 5.4 x 5.6	12.5
Faujasita	7.4 - 12	
Mordenita	6.7 x 7 2.9 x 5.7	

Fuente: Cortés, (2009)

Elaboración: Cortés, (2009)

## **Tipos de adsorción**

### **1.1.3.1.1. Fisisorción o adsorción física.**

En la fisisorción, las interacciones son de largo alcance, pero débiles. Las moléculas sobre la superficie del adsorbente se adhieren mediante fuerzas físicas como interacciones de Van der Waals, las fuerzas de dispersión de London o semejantes. Se trata de un proceso exotérmico y la energía desprendida al adsorber una partícula es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación. Esta energía se puede adsorber en forma de vibraciones de red y ser disipada como calor, de tal modo que las partículas rebotan a través de la superficie hasta perder gradualmente su energía y quedarse retenidas en la superficie (Stagnaro Martinez, 2017).

Los valores de la energía de fisisorción se encuentran dentro del orden aproximado de 83 *kJ/mol*, valor que es insuficiente para romper o formar nuevos enlaces moleculares, razón por la cual una molécula que es fisisorbida, puede estar ligeramente distorsionada, pero conserva

su estructura molecular. Es un proceso no específico, ya que no existe una selectividad marcada entre el adsorbato y el adsorbente.

#### 1.1.3.1.2. Quimisorción o adsorción química.

En la quimisorción, las fuerzas de atracción entre moléculas son de naturaleza química, involucrando formación de enlaces químicos fuertes (normalmente covalentes) entre las moléculas y la superficie. Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisorción, del orden aproximado de  $420 \text{ kJ/mol}$  e incluso pudiendo ser de cientos de  $\text{kJ/mol}$ , razón por la cual puede llevarse a cabo el rompimiento de enlaces, de manera que, la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica. El proceso de adsorción química se detiene una vez se ha formado una monocapa sobre la superficie, sin embargo, puede llevarse a cabo un proceso de adsorción física de más capas sobre la primera.

En la tabla 3 se presenta un resumen de las principales diferencias entre fisorción y quimisorción.

**Tabla 3.** Principales diferencias entre fisorción y quimisorción

<b>Fisorción o adsorción física</b>	<b>Quimisorción o adsorción química</b>
Bajo calor de adsorción, del orden aproximado de $83 \text{ kJ/mol}$	Alto calor de adsorción, del orden aproximado de $420 \text{ kJ/mol}$ o mayor
Significativa a temperaturas relativamente bajas	Es posible en un amplio intervalo de temperaturas
Reversible	Irreversible
No existe formación de enlaces	Formación de enlaces fuertes, normalmente covalentes
Se produce en multicapas	Se produce la formación de una monocapa
Proceso no específico	Proceso específico

**Fuente:** Stagnaro Martinez, (2017)

**Elaboración:** La autora

#### 1.1.3.2. Intercambio iónico.

El intercambio de iones es una reacción química reversible que involucra la transferencia de materia entre un fluido y una superficie sólida. En zeolitas se produce gracias a la capacidad que éstas poseen de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . De esta manera es como se consigue modificar de forma considerable sus propiedades para fines diversos.

El intercambio depende de diversos factores tales como (García González, 2002):

- La naturaleza de las especies catiónicas.
- La temperatura.
- La concentración del fluido.
- El solvente ya que la mayoría de los intercambios se llevan a cabo en soluciones acuosas.
- Las características estructurales de la zeolita.

### **1.1.3.3. Actividad catalítica.**

Debido a su porosidad, las reacciones tienen lugar dentro de sus cavidades. Una característica importante de las zeolitas es su alta selectividad y el control que permite sobre el producto que se desea obtener. Las reacciones petroquímicas más importantes que se pueden mejorar con el uso de zeolitas son el craqueo catalítico o *cracking*, la isomerización y la síntesis de hidrocarburos, así como reacciones ácido base y algunas reacciones con metales (Cortés, 2009).

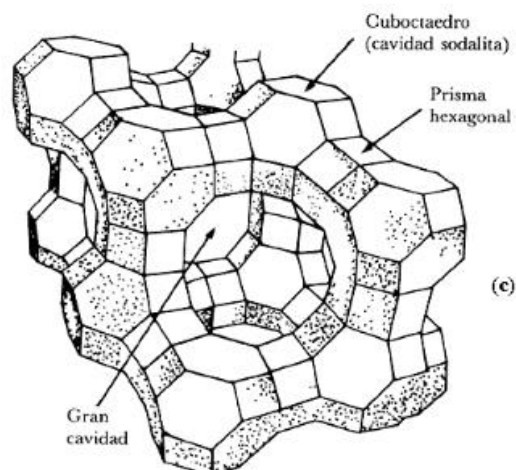
### **1.1.4. Aplicaciones.**

Las zeolitas se pueden incorporar en una gran variedad de usos:

- *En agricultura:* para controlar olores, reducción de emisión de gases, incluso en alimento para ganado.
- *Purificación de agua:* puede actuar como unidad de filtrado o como tamiz para la eliminación de sólidos suspendidos.
- *En la vida doméstica:* en países como Estados Unidos se usan como aditivos en los filtros de aire para reducir problemas alérgicos. También se usan para la eliminación de olores derivados del tabaco, como secadores de calzados deportivos y como agentes reductores de grasas en parrillas (Cortés, 2009).

## **1.2. Zeolita tipo faujasita**

La faujasita es un mineral de gran interés por su uso como catalizador. La unidad básica está formada por un cubo y un octaedro regular llamado también sodalita que tiene 24 tetraedros de átomos de Si y Al.



**Figura 4.** Estructura de una zeolita tipo faujasita  
**Fuente:** Enrique & Carballo, (2004)  
**Elaboración:** Enrique & Carballo, (2004)

Una característica de este tipo de estructuras es que tiene cavidades grandes. En estas zeolitas, la gran cavidad tiene un diámetro de 12.5 Å. Las moléculas de agua se remueven fácilmente por calentamiento y, por lo tanto, son agentes desecantes (Paucar Tipantuña, 2016).

### 1.3. Zeolitas tipo X o Y

Poseen las mismas características estructurales, pero se diferencian por la relación atómica de silicio – aluminio, así como en sus propiedades físicas y químicas.

#### 1.3.1. Relación Si/Al.

La sustitución de átomos de silicio por átomos de aluminio crea un desequilibrio electrónico que debe ser neutralizado por cationes, por ello, la relación Si/Al es determinante al momento de conferir contenido catiónico a la zeolita (Cortés, 2009).

El número de tetraedros con un aluminio en el centro se encuentra entre 96 y 77 en una zeolita **X**, y, entre 76 a 48 en una zeolita **Y**. Para determinar si una zeolita es X o Y se usa el parámetro R el cual indica de forma efectiva la relación existente. Para ello se divide el número de átomos de Si (y) para el numero de Al (x):

$$R = \frac{y}{x}$$

En una zeolita **X** la relación Si/Al varía entre 1 y 1.5 mientras que en una zeolita **Y**, la relación se encuentra entre 1.5 y 3.

Según Paucar Tipantuña (2016), la relación alta de silicio-aluminio en la zeolita tipo **Y** da como resultado un incremento en la selectividad y actividad, por lo que se constituye en un material muy utilizado para los catalizadores de craqueo.

#### **1.4. Colorantes**

Son compuestos en su mayoría con naturaleza orgánica que poseen la capacidad de conferir color a fibras, sean éstas de origen textil, cuero, papel, plástico o alimentos. Están compuestos por dos grupos funcionales:

- *Cromóforo*: grupo responsable de la absorción de la luz a diferentes longitudes de onda, dándole la propiedad de color a la molécula.

Los sistemas cromóforos más importantes son (Stagnaro Martinez, 2017):

- Cromóforos etilénicos:  $\text{Ar}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{-Ar}$ ; ( $n \geq 4$ )
  - Cromóforos azo:  $-\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$
  - Cromóforos aromáticos
  - Derivados hetero-aromáticos
- *Auxocromo*: son grupos cargados positivamente que intensifican el color. Por sí solos no se absorben, pero tienen la capacidad de desplazar picos en los grupos cromóforos hacia longitudes de onda más largas lo que intensifica sus intensidades.

La mayor parte de los colorantes usados en industrias son desechados al ambiente, muchas veces de forma directa en efluentes. Según Che Galicia (2011), se estima que la producción mundial de colorantes es de 700 000 a 1 000 000 toneladas al año, de las cuales, una gran proporción se encuentra disuelta en el agua. Estos residuos son dañinos para la vida acuática debido a que impiden el paso de luz solar y afectan directamente al proceso de fotosíntesis, además, muchos de estos colorantes pueden terminar de forma indirecta en efluentes destinados para el consumo humano lo que puede derivar en posibles contaminaciones de productos alimenticios.

Los colorantes se clasifican de acuerdo a su estructura química, siendo de los más usados los colorantes azoicos.

##### **1.4.1. Colorantes azoicos.**

Son los colorantes más comunes encontrándose en aproximadamente el 35% del total de los productos usados en los procesos de tinción. Su grupo cromóforo es el grupo azo que consta de dos átomos de nitrógeno unidos a través de un doble enlace ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) los que a su vez están

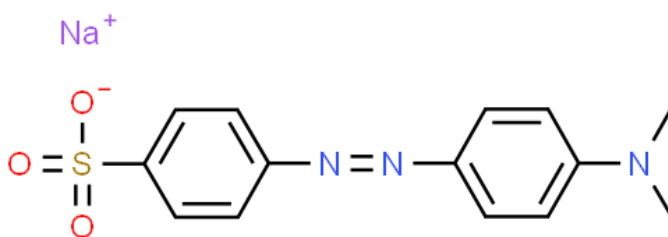
unidos a grupos aromáticos o alifáticos (Stagnaro Martinez, 2017). Según reportan Cortazar Martínez, Coronel Olivares, Escalante Lozada, & González Ramírez, (2009), se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden resultar carcinógenos y mutagénicos, además que los productos propios de su degradación pueden ser mucho más tóxicos, pudiendo incluso, llegar a ser absorbidos por algunas plantas para el consumo humano como rábano o papa, lo que puede provocar efectos adversos en la salud.

#### 1.4.2. Naranja de metilo.

Es un compuesto químico considerado uno de los más estables del grupo azo. Es un colorante aniónico con características de ácido débil, resistente a la biodegradación y su color cambia de naranja a amarillo en el intervalo de pH comprendido entre 3.1 y 4.4 (Ramirez Llamas et al., 2015).

El nombre IUPAC de este compuesto es sal sódica de ácido sulfónico de 4-dimetilaminoazobenceno, cuya estructura se muestra en la *figura 5*.

Su fórmula molecular es  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  y su peso molecular  $327.34 \text{ g/mol}$ .



**Figura 5.** Naranja de metilo  
**Fuente 1:** ChemSpider

En 1878 se empezó a utilizar como indicador químico en alcalimetría y acidimetría. En la actualidad es usado en preparaciones farmacéuticas, como colorante de teñido al 5% y como determinante de la alcalinidad del fango en procedimientos petroleros. También se aplica en citología en conjunto con la solución de Fuschin.

#### 1.4.3. Contaminación por colorantes.

La presencia de color en el agua siempre ha sido un problema indeseable ya que es objetado como un indicador de contaminación. Entre las industrias que consumen mayor cantidad de agua y, por ende, generan gran cantidad de aguas residuales, se encuentran las industrias

textiles, industrias de papel y pulpa, industrias generadoras de tintes, industrias farmacéuticas, industrias de curtiembre y blanqueamiento (Anjaneyulu, Sreedhara Chary, & Samuel Suman Raj, 2005).

La mayor generación de aguas residuales con presencia de colorantes se da en la industria textil. Estos efluentes se caracterizan por presentar fluctuaciones extremas en parámetros que indican la calidad de agua como la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), pH, color y salinidad.

Dependiendo del tipo de colorante, se estima que del 2 al 50% de estos compuestos se desechan en el agua. Por su naturaleza y las estructuras complejas que presentan, no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, pudiendo llegar a permanecer en el agua por tiempos prolongados ya que se estima que su vida media es de 19 a 46 años a 25°C y pH 7.0 (Cortazar Martínez et al., 2009; Hao, Kim, & Chiang, 2000).

#### 1.4.4. Remoción de colorantes.

Debido a la contaminación que generan los colorantes, se han efectuado diversas investigaciones con la finalidad de removerlos de forma adecuada, los más usados se resumen en la tabla 3.

**Tabla 4.** Principales métodos de remoción de colorantes

<b>Métodos para la remoción de colorantes</b>	
Métodos físico – químicos	Adsorción Coagulación Filtración – nanofiltración Intercambio iónico
Métodos químicos	Ozonización Oxidación
Procesos avanzados de oxidación	Fotocatálisis
Tratamientos microbiológicos	Lodos activados Descomposición aerobia y anaerobia Hongos y bacterias
Métodos electroquímicos	Electrocoagulación Reducción electroquímica Oxidación electroquímica

**Fuente:** Che Galicia, (2011)

**Elaboración:** La autora

Estos métodos, a pesar de ser efectivos, no logran la extracción completa de los contaminantes además de ser costosos lo que no resultaría rentable para pequeñas industrias.

De los métodos más usados se encuentran los métodos fisicoquímicos entre los que sobresale la adsorción, que es un método eficaz y su valor no es muy elevado. Para ello se ha implementado el uso de sólidos como las zeolitas que por sus propiedades funcionan como adsorbentes naturales.

Ejemplo de estos estudios, es el llevado a cabo por Valdés, Tardón, & Zaror (2009), sobre la eliminación de colorantes catiónicos usando ozono, zeolita natural y ozono/zeolita, cuyos resultados concluyeron que los sólidos estudiados eran efectivos para el tratamiento de aguas contaminadas con azul de metileno, evidenciándose un incremento de la velocidad de remoción cuando se empleaba zeolita natural, lo que se asoció con la fracción de óxidos superficiales presentes en la zeolita y cuyos átomos en la superficie exhiben cambios en sus cargas electrónicas.

Otro estudio, realizado por Manrique Losada et al. (2015), evaluó la capacidad de remoción de iones inorgánicos de una zeolita sintética tipo faujasita. El trabajo muestra buenos resultados a escala de laboratorio con la efectiva remoción de cationes de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , nitrógeno amoniacal y materia orgánica, lo que se atribuye al intercambio catiónico y procesos de adsorción de material coloidal.

De lo anteriormente expuesto, es evidente que las zeolitas tienen alta eficiencia como adsorbentes, y que pueden ser usados para el tratamiento de efluentes y la remoción de colorantes.

**CAPÍTULO II**  
**METODOLOGÍA**

En este capítulo se exponen los conceptos teóricos de la mecánica cuántica como fundamentación de los programas computacionales utilizados para el modelamiento de las moléculas.

## 2.1. Mecánica Cuántica

La mecánica cuántica es la disciplina que permite el estudio del comportamiento de partículas pequeñas, tales como electrones y núcleos de átomos y moléculas, que no pueden ser estudiados por la mecánica clásica. Posee amplias aplicaciones entre las que se encuentra la resolución de problemas de la Química, constituyendo así la Química Cuántica.

La Química Cuántica basa sus principios en los siguientes postulados (Valles-Sánchez, Rosales-Marines, Serrato-Villegas, & Farías-Cepeda, 2014):

- Las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo son explícitas.
- Las interacciones están regidas por las cargas de los electrones.
- Los métodos de la mecánica cuántica se resuelven mediante aproximaciones de la ecuación de onda de Schrödinger.
- Las diferentes soluciones describen los posibles estados para un electrón.

Su aplicación mediante programas se conoce como Química computacional con la que se logra predecir propiedades de sistemas químicos usando la Fisicoquímica, la Física molecular y la mecánica cuántica implicando aspectos como el modelado molecular y búsqueda de datos en bases químicas (Valles-Sánchez et al., 2014).

Por ejemplo, permite modelar un sistema molecular previo a la síntesis de esa molécula en el laboratorio. Este análisis, si bien no es exacto, puede permitir descartar el 90% de los posibles compuestos que no sean los adecuados para el fin propuesto (Young, 2001).

De la misma manera, se pueden determinar algunas de las propiedades de la molécula, además de información sobre los enlaces moleculares que no se pueden obtener mediante métodos experimentales.

Uno de los primeros triunfos de la Química cuántica fue la teoría de Bohr del átomo de hidrógeno, sin embargo, pronto se descubrió que era inadecuada para la explicación de átomos más complejos, como el helio, razón por la cual era necesaria una ecuación general para los sistemas microscópicos que se pudiera comparar a la ecuación de Newton para los sistemas macroscópicos y que además, incluyera postulados tales como la dualidad onda-partícula y el principio de incertidumbre propuesto por Heisenberg.

### 2.1.1. Ecuación de onda de Schrödinger.

En 1926, Erwin Schrödinger (1887 – 1961) postuló una ecuación que describe la distribución de los electrones en el átomo considerándolos como *ondas estacionarias* que se caracterizan por tener puntos de vibración fijos, llamados *nodos* (Mosquera Suárez, 2000).

Según cita Mosquera Suárez (2000), se considera que:

- Las ondas estacionarias producen espectros discontinuos determinados por números enteros.
- Los electrones en los átomos dan lugar a espectros discontinuos definidos por las series de números enteros.
- Si se considera que los electrones se comportan como una onda estacionara, se pueden obtener modelos que predigan los espectros atómicos.

La ecuación de onda de Schrödinger se expresa según la **Ec. I**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad \text{Ec. I}$$

Conocida como ecuación de **Schrödinger dependiente del tiempo**, donde  $V(\mathbf{x}, t)$  es la energía potencial del sistema,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\hbar$  la constante de Planck,  $\Psi$  la función de onda que describe el electrón en coordenadas particulares del sistema y  $m$  la masa del electrón.

En el caso tridimensional se tiene una función de onda  $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  y un potencial  $V(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  por lo que se tiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{Ec. II}$$

Donde  $\nabla^2$  representa el operador Laplaciano, dado por la siguiente expresión:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

La Ec. II también suele escribirse de la siguiente forma:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{Ec. III}$$

La **Ec. III** contiene el llamado Hamiltoniano que emplea una función análoga para generalizar las leyes de Newton del movimiento. Para sistemas conservativos<sup>1</sup> (en los que el potencial es

---

<sup>1</sup> Sistemas en los que la energía mecánica permanece constante

función de la posición), representa la energía total del sistema. El Hamiltoniano se expresa según la forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z)$$

Si se considera el estado estacionario, es decir que la fuerza externa que experimenta el sistema no dependa del tiempo, se obtiene la **ecuación de onda de Schrödinger independiente del tiempo** (Ec. IV), la cual describe muchos de los problemas de interés químico (Chang, 2008; Levine, 2001).

$$E\Psi = \hat{H}\Psi \quad \text{Ec. IV}$$

Dentro de los diferentes métodos para el cálculo y resolución de las ecuaciones presentadas, se pueden mencionar los métodos semiempíricos, *ab initio*, y los basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

### 2.1.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT).

La Teoría del Funcional de la densidad (DFT – *Density Functional Theory*), es un procedimiento alternativo a la solución matemática de la función de onda de la ecuación de Schrödinger. Se originó con los teoremas de Hohenberg-Kohn (1964) que afirmaban que la energía total del sistema se puede determinar a través de la densidad electrónica en lugar de una función de onda (Erazo Reyes, 2012; Young, 2001).

La premisa fundamental es que las propiedades del estado excitado de un sistema de muchos electrones, en presencia de alguna fuerza externa, así como todas las demás propiedades electrónicas, pueden ser determinados a partir de la densidad electrónica del estado fundamental,  $\rho(r)$  (Levine, 2001; Sahni, 2004).

La energía electrónica del estado fundamental ( $E$ ), es un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental ( $\rho(r)$ ) y se escribe:

$$E = E[\rho]$$

El primer teorema de Hohenberg-Kohn o teorema de existencia y unicidad (Hohenberg & Kohn, s. f.; Viñes Solana, 2008) propone que todas las propiedades del sistema en el estado fundamental, como la función de onda y la energía del estado fundamental se pueden describir a partir de la densidad electrónica.

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad \text{Ec.V}$$

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn o teorema del principio variacional (Hohenberg & Kohn, s. f.) enuncia que el estado fundamental se puede determinar a partir de la energía del estado fundamental,  $E(\rho)$  a través del principio variacional por variación sólo de la densidad. En otras palabras, la verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional de energía, lo que se representa en la siguiente ecuación:

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HR}[\rho] \quad \text{Ec. VI}$$

Donde el funcional  $F_{HR}[\rho]$  es:

$$F_{HR}[\rho] = (\psi[\rho]\hat{T} + \hat{U}\psi[\rho])$$

Se observa que  $F_{HR}[\rho]$  es independiente del operador de energía potencial externa y depende de la cinética  $\hat{T}$  y la interacción molecular  $\hat{U}$ . Sin embargo, como la dependencia funcional de  $\psi$  con  $\rho(r)$  es desconocida, la función  $F_{HR}[\rho]$  también es desconocida.

Con el segundo teorema se demostró que la densidad electrónica del estado fundamental es aquella que minimiza el funcional de energía, esto facilita los cálculos del sistema debido a que la densidad es más fácil de manejar, debido a que, es una función de 3 variables.

Estos teoremas fueron probados para estados fundamentales no degenerados.

### **2.1.2.1. El modelo de Kohn – Sham.**

Debido a que la función  $F_{HR}[\rho]$  en el teorema de Hohenberg-Kohn es desconocida, en 1965, Kohn y Sham propusieron un método para obtener  $\rho(r)$  y, por ende, obtener  $E[\rho]$  (Levine, 2001).

Para ello, consideraron un sistema de referencia ficticio de  $n$  electrones no interactuantes que experimenten la misma energía potencial. Así, la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales y la densidad a la suma de las densidades orbitales.

Un elemento adicional es la aproximación a la interacción electrón-electrón que proponen la interacción coulómbica:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

Por lo tanto, el funcional universal se establece como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Establecido el funcional universal, el modelo de Kohn y Sham se representa según la **Ec. VII**

$$E[\rho] = E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + \overline{T_s}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad \text{Ec. VII}$$

Donde  $\overline{T_s}[\rho]$  corresponde a la energía cinética de los electrones y la energía de correlación e intercambio y  $E_{xc}[\rho]$  incluye la diferencia entre la energía cinética del sistema real y el sistema no interaccionante, así como las energías de correlación e intercambio (Viñes Solana, 2008).

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

La resolución  $E_{xc}[\rho]$  presenta un mayor grado de dificultad, razón por la cual se usan aproximaciones adecuadas para el funcional de intercambio y correlación,  $J[\rho]$  es la energía de la interacción de Coulomb electrón – electrón clásico.

A continuación, se presenta un resumen de las principales aproximaciones para describir la densidad electrónica de un sistema atómico:

### 2.1.2.2. Aproximación local de la densidad (LDA).

Hohenberg y Kohn demostraron que si la densidad  $\rho$  varía lentamente con la posición, entonces  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$  se encuentra dada con precisión por (García Hernández, 2010; Levine, 2001):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho)dr \quad \text{Ec. VIII}$$

Donde la integral se extiende a todo el espacio;  $d\mathbf{r}$  representa a las posiciones x,y,z y  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica  $\rho$ .

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

Donde:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(r))^{1/3}$$

Una vez que se conocen las funciones de correlación e intercambio, se puede calcular la energía del sistema.

### 2.1.2.3. Aproximación del gradiente generalizado (GGA).

Esta aproximación difiere de la aproximación local de la densidad, en que las energías de correlación e intercambio son corregidas por la variación de la densidad electrónica con respecto a la posición, que se logra al incluir los gradientes correspondientes de  $\rho$  en la integral de la función de densidad, obteniendo así el valor de la densidad en cada punto y su variación alrededor de este (Erazo Reyes, 2012; García Hernández, 2010).

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho^\alpha(r), (\rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)))dr$$

Entre los funcionales de intercambio comúnmente utilizados se tiene el de Perdew y Wang 1986 (PW86), Funcional de Becke 1988 (B88) y Perdew – Wang 1991 (PW91) (García Hernández, 2010).

Algunos funcionales de correlación son el de Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew 1986 (P86) y el de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) (García Hernández, 2010).

## 2.2. Programas computacionales

En esta sección se describen los programas usados para el desarrollo de esta investigación con los cuales se han realizado el modelado de las estructuras, tanto de las zeolitas como del colorante para después identificar el sitio de adsorción dentro de la estructura de la zeolita. Los programas usados son *Materials Studio*, *Visual Molecular Dynamics* y *Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP)*.

### 2.2.1. Materials Studio.

Este programa es un entorno para modelado y simulación, que permite a los usuarios predecir y comprender las relaciones de la estructura atómica y molecular de un material con sus propiedades y comportamiento.

Mediante el uso de este *software*, los investigadores pueden desarrollar materiales como catalizadores, polímeros, celdas de combustible, metales y aleaciones, con mejores características.

Este software proporciona módulos para el modelado de moléculas y de estructuras periódicas, y para el uso de métodos semi-empíricos, así como métodos del funcional de

densidad, proporcionando resultados precisos de las propiedades termo físicas, electrónicas y ópticas de los materiales (BIOVIA, s. f.).

#### **2.2.1.1. *Materials Studio Adsorption Locator.***

Esta aplicación permite la simulación de un sustrato en interacción con un adsorbato o una mezcla de adsorbatos, que pueden ser gases o líquidos; localiza sitios de adsorción estables (de baja energía) para una amplia gama de materiales, los que incluyen zeolitas, nanotubos de carbono, gel de sílice y carbón activado (BIOVIA, s. f.).

Mediante su uso se pueden encontrar sitios activos en un nanocatalizador, localizar las posiciones más estables en una superficie y estudiar la forma de interacción de diferentes moléculas con tamices moleculares (zeolitas).

*Adsorption Locator* identifica posibles configuraciones de adsorción utilizando el método de Monte Carlo en el sistema sustrato – adsorbato a medida que la temperatura disminuye lentamente. Este proceso se repite para lograr la identificación de los mínimos energéticos locales. Adicional a esto, se puede seleccionar un campo de fuerza, especificar el nivel de precisión y elegir método para calcular las cargas y las interacciones no vinculantes (BIOVIA, s. f.).

#### **2.2.2. Visual Molecular Dynamics (VMD).**

Es un software diseñado para modelar, visualizar y analizar diversos tipos de moléculas que van desde las más generales hasta sistemas biológicos como proteínas y ácidos nucleicos.

Puede mostrar simultáneamente cualquier número de estructuras usando una amplia variedad de estilos para representar la estructura entre ellos: puntos y líneas simples, esferas, cilindros, CPK (Humphrey, Dalke, & Schulten, 1996).

#### **2.2.3. Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP).**

Es un programa informático diseñado para el estudio de materiales a escala atómica mediante el cálculo de soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger con la teoría del funcional de la densidad (DFT) que se basa en los postulados de Kohn-Sham y la aproximación de Hartree-Fock (HF). Permite realizar cálculos mecano-cuánticos *ab-initio* a través de un conjunto de ondas planas y pseudopotenciales.

Es aplicable a sistemas cristalinos, moléculas y superficies para el cálculo de energías totales y fuerzas; la interacción entre los iones y electrones se describe mediante pseudopotenciales que son aproximaciones que reemplazan los electrones del *core*<sup>2</sup> o internos, por una carga nuclear efectiva y una función de energía potencial minimizando el número de electrones a representar con funciones base (Cuesta Vega, 2013; Nora Morgade, 2015).

### **2.2.3.1. Parámetros de cálculo.**

Para los cálculos, VASP requiere 4 archivos de entrada: **POSCAR** que indica la información relacionada con la geometría del sistema y las posiciones individuales de los átomos. **POTCAR** que es el archivo que contiene los pseudopotenciales de cada especie atómica. El efecto de los núcleos atómicos en la densidad electrónica de valencia se reproduce mediante el método de proyección de onda aumentada (PAW). **KPOINTS** o malla de puntos-k en la que se encuentran las coordenadas del espacio recíproco del sistema, en este estudio se ha usado el punto gamma. Y por último el archivo **INCAR** que describe los parámetros de entrada tales como el método de optimización electrónica, número de iteraciones de cada cálculo y la energía de corte.

Para la obtención de los datos de energía del sistema, se especificaron los parámetros de cálculo dentro de la aproximación de gradiente conjugado para todos los modelos. Se utilizaron 150 pasos y una energía de corte de ondas planas por debajo de 415 eV hasta que las fuerzas fueran menores a 0.08 eV/Å.

En los cálculos de optimización de las estructuras, se permitió la relajación de los átomos de hidrógeno de la faujasita dejando fijos los átomos restantes. Por el contrario, para el cálculo de la energía de adsorción se permitió la relajación de los átomos de hidrógeno junto con los átomos del adsorbato asumiendo que la zeolita es una estructura altamente estable.

## **2.3. Modelado de moléculas**

### **2.3.1. Faujasita tipo X.**

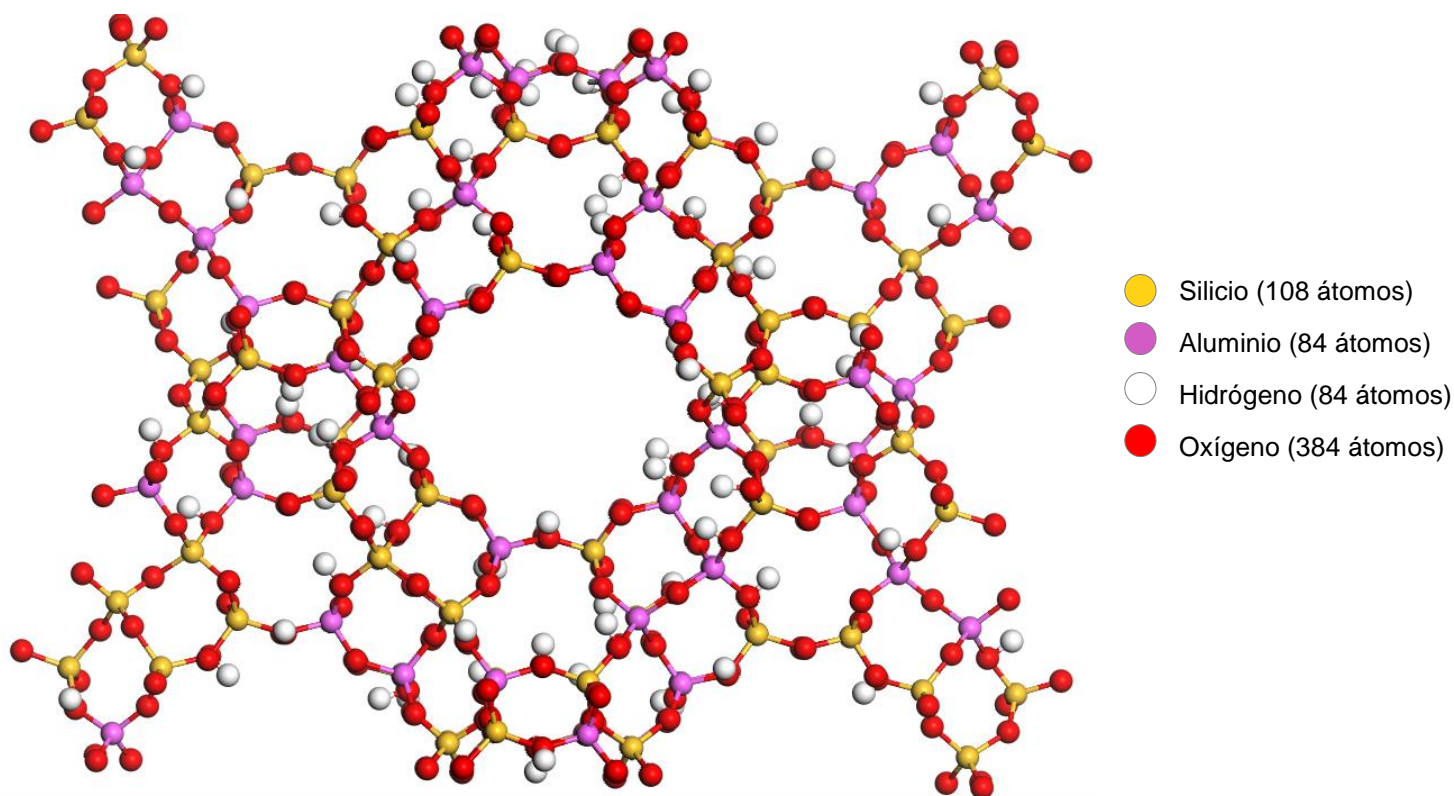
Se partió de la estructura de una zeolita faujasita obtenida de la base de datos del programa *Materials Studio*, la cual tenía 96 átomos de aluminio, 96 átomos de silicio (relación Si/Al de 1) y 384 átomos de oxígeno.

---

<sup>2</sup> Electrones del core: electrones más cercanos al núcleo.

La adición de átomos de hidrógeno se realizó de tal manera que el número de átomos de hidrógeno sea igual al número de átomos de aluminio, para lo cual se sustituyeron los átomos de Al por átomos de Si en el modelo original, de tal manera que toda la molécula esté formada por átomos de este último. A partir de este modelo se sustituye un átomo de aluminio al mismo tiempo que se añade un átomo de hidrógeno en el oxígeno cercano al átomo de aluminio teniendo en cuenta que el ion pertenezca al tetraedro formado por el aluminio. Esto se puede verificar mediante la distancia existente entre el átomo de hidrógeno y un átomo de aluminio, y un átomo de hidrógeno y un átomo de silicio.

La sustitución se realizó hasta obtener una relación Si/Al entre 1 y 1.5 propia de una faujasita tipo X. En este caso el modelo constó de 108 átomos de silicio, 84 átomos de aluminio, 84 átomos de hidrógeno y, 384 átomos de oxígeno (ver figura 6), correspondiendo a una relación Si/Al de 1.28



**Figura 6.** Visualización de faujasita tipo X en VMD

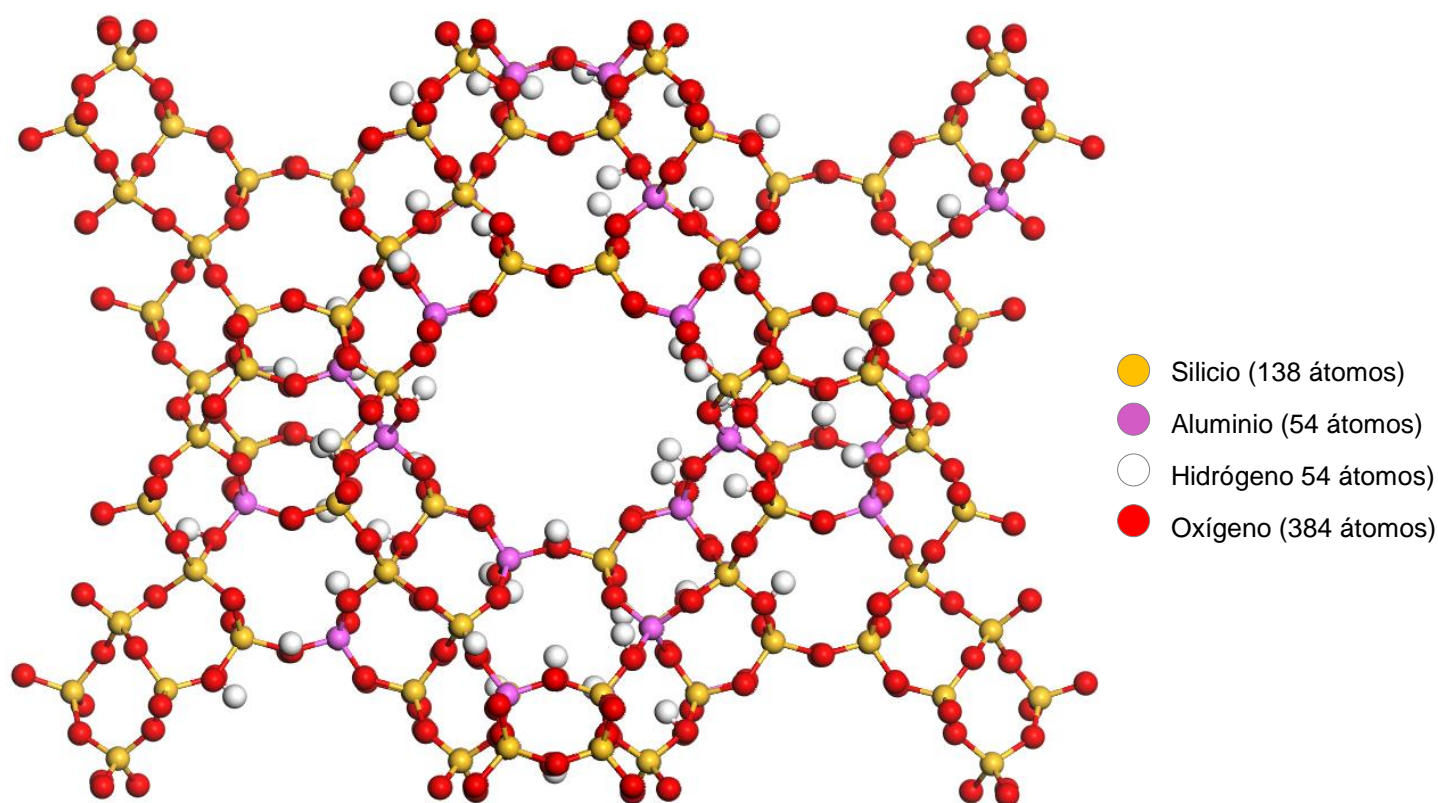
**Fuente:** La autora

**Elaboración:** La autora

### 2.3.2. Faujasita tipo Y.

Se utilizó el mismo procedimiento usado para modelar la faujasita X, teniendo en cuenta que la relación Si/Al en una faujasita tipo Y varía entre 1.5 y 3.

De esta manera, la estructura final consta de 138 átomos de silicio, 54 átomos de aluminio, 54 átomos de hidrógeno y 384 átomos de oxígeno (ver figura 7), correspondientes a una relación silicio:aluminio de 2.5



**Figura 7.** Visualización de faujasita tipo Y en VMD

**Fuente:** La autora

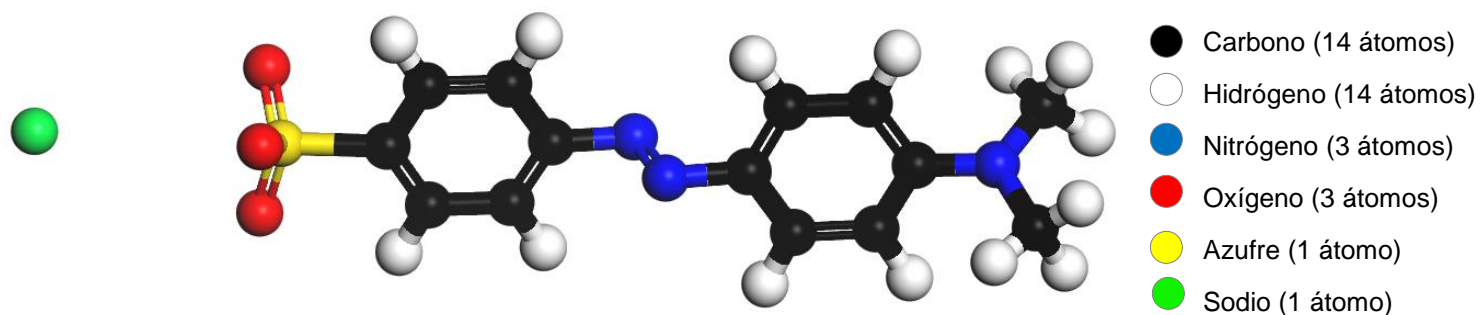
**Elaboración:** La autora

### 2.3.3. Naranja de metilo.

Para esta estructura, se consideró el modelo propuesto en la base de datos de ChemSpider (figura 8).

Su estructura está conformada por dos moléculas de benceno unidos por un doble enlace entre átomos de nitrógeno formando así el grupo funcional azo (N=N). El primer benceno está unido a la molécula de sulfonato de sodio (SO<sub>3</sub>Na) donde el átomo de sodio está presente como catión (carga positiva, ver figura 5), mientras que el segundo benceno está unido a un

grupo amino terciario ya que sus 3 hidrógenos se encuentran sustituidos: dos por grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) y el tercero está unido al benceno. De esta forma se tienen 14 átomos de carbono, 14 átomos de hidrógeno, 3 átomos de nitrógeno, 3 átomos de oxígeno, 1 átomo de azufre y 1 átomo de sodio.



**Figura 8.** Estructura del naranja de metilo visualizado en *Materials Studio*

**Fuente:** La autora

**Elaboración:** La autora

**CAPÍTULO III**  
**RESULTADOS**

### 3.1. Energía de adsorción

Para conocer la estabilidad de un adsorbato en una superficie, se determina la energía de adsorción.

A partir de los datos obtenidos con el método computacional empleado, se aplica la siguiente fórmula (Navarro, 2004):

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{subs}} + E_{\text{ads}} - E_{\text{subs+ads}} \quad \text{Ec. IX}$$

Donde  $E_{\text{subs}}$ ,  $E_{\text{ads}}$  y  $E_{\text{subs+ads}}$  corresponden a la energía del sustrato, a la energía del adsorbato y a la energía del sistema completo sustrato – adsorbato, respectivamente.

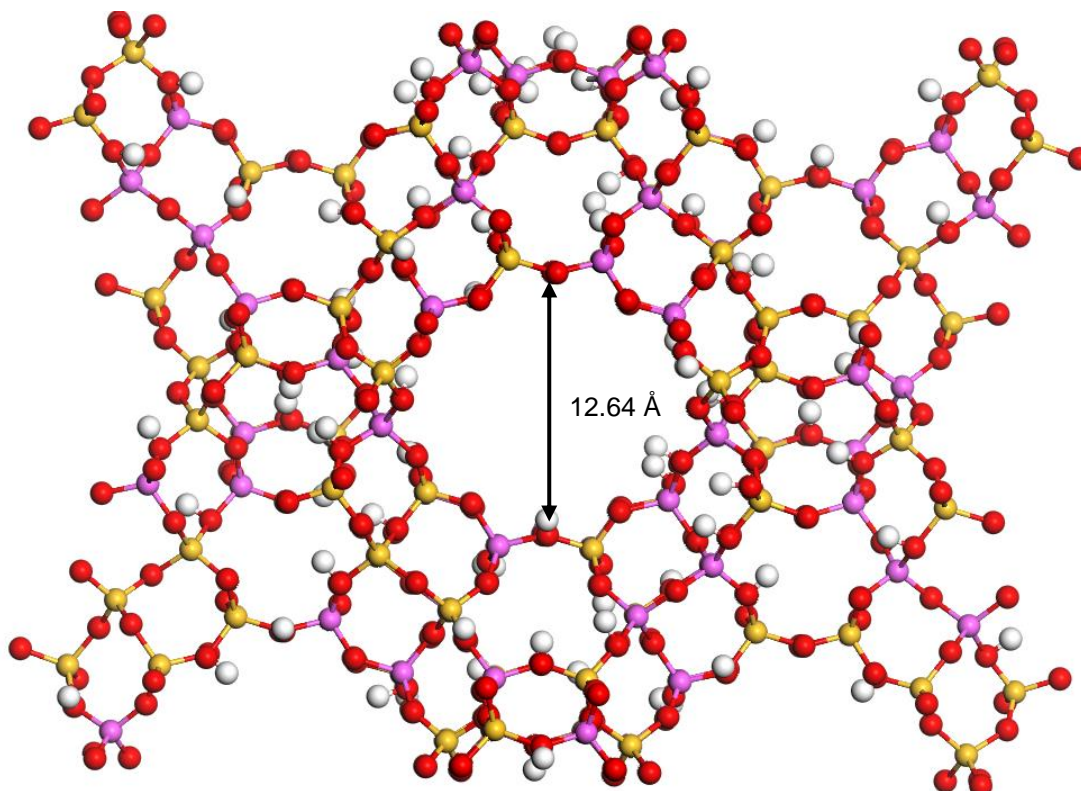
Un valor positivo en la energía indica un proceso de adsorción exotérmico. Se debe tener en cuenta que la energía puede verse afectada por el nivel de exactitud del cálculo por lo que depende de la descripción de correlación electrónica (Navarro, 2004).

### 3.2. Estructura optimizada de la faujasita tipo X

Con el fin de validar el modelo propuesto de la estructura de la faujasita X, se considera el tamaño de la cavidad central de las zeolitas que se muestran en la *Tabla 2*, en la que se muestra que el diámetro de la cavidad en una faujasita es de 12.5 Å.

En el presente estudio el diámetro de la cavidad central es de 12.64 Å que no difiere en gran cantidad del valor antes mencionado.

Adicional a esto, para validar que el modelo obtenido corresponde al de una zeolita Faujasita tipo X se considera que la relación silicio – aluminio en este tipo de estructuras debe encontrarse entre 1 y 1.5, siendo en este caso de 1.28, por lo que efectivamente se ha logrado obtener la estructura deseada, que se muestra en la *figura 9*.



**Figura 9.** Diámetro de la cavidad central en la estructura optimizada de la faujasita X

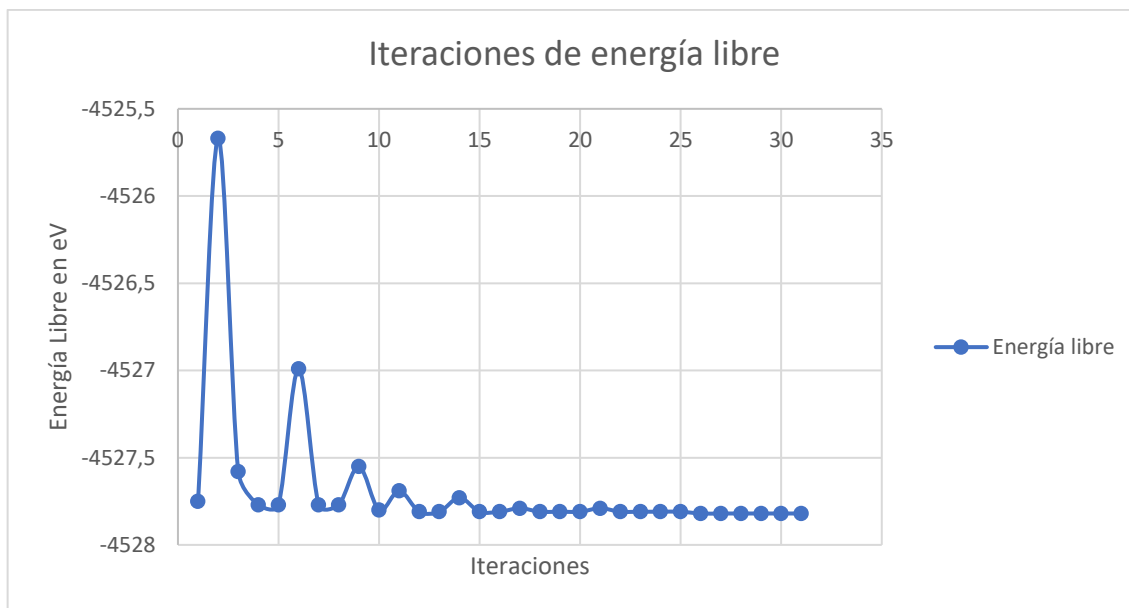
**Fuente:** La autora

**Elaboración:** La autora

### 3.2.1. Energía libre de la faujasita X.

Para optimizar la geometría del sistema, y que la diferencia de energía entre los átomos sea mínima, se usó el método de gradiente conjugado permitiendo la relajación de los átomos de hidrógeno manteniendo fijos los átomos restantes.

La variación de los valores de las energías entre configuraciones de la estructura se muestra en la *figura 10*. Inicialmente las fuerzas entre los átomos presentaban valores menores a  $2.399 \text{ eV/\AA}$ . El sistema ha convergido hasta que las fuerzas alcanzan valores menores a  $0.070 \text{ eV/\AA}$ .



**Figura 10.** Iteraciones de energía libre de la faujasita X

**Fuente:** La autora

**Elaboración:** La autora

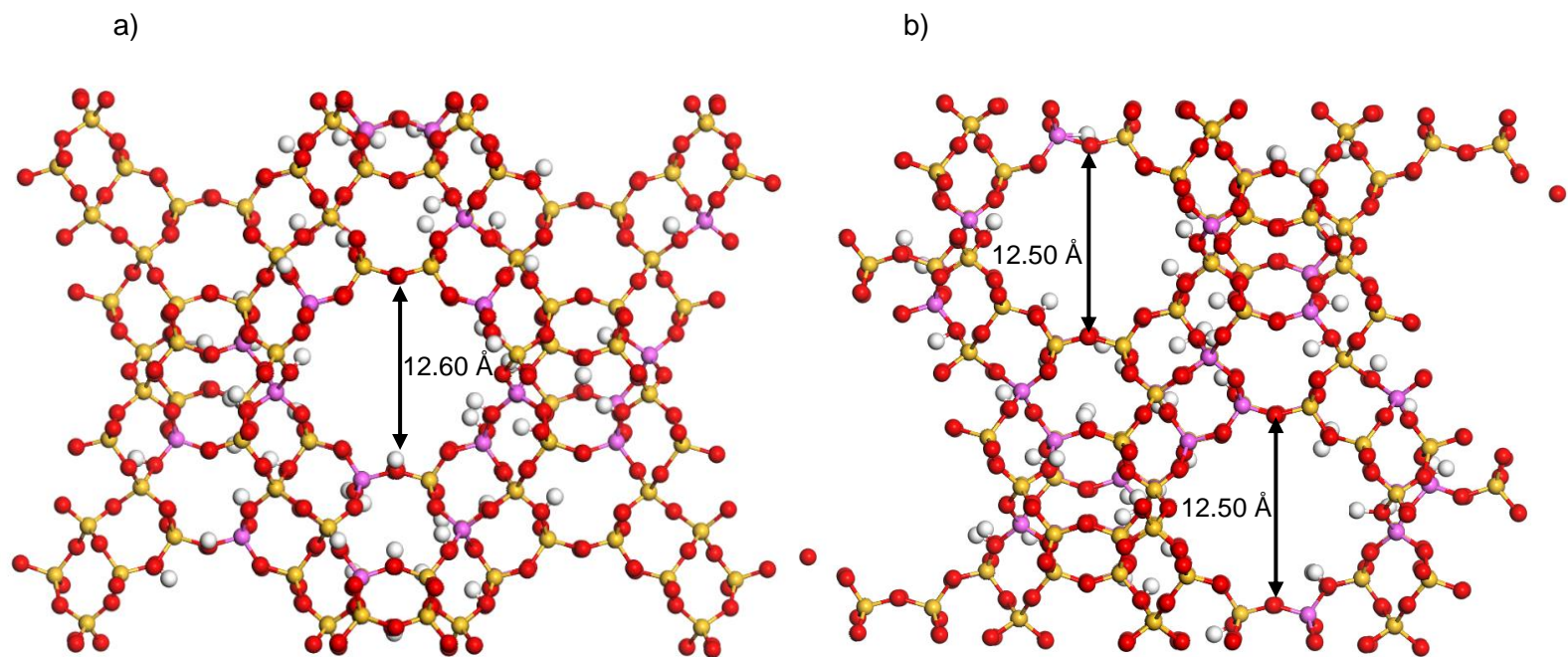
Se puede observar que los valores de las energías oscilan en las primeras iteraciones hasta descender y alcanzar una variación mínima en torno al valor de -4527.82 eV siendo el valor final de la energía libre del sistema.

### 3.3. Estructura optimizada de la faujasita tipo Y

De la misma manera que la estructura de la faujasita X, se consideran los valores de la *Tabla 2*. Para este modelo, la cavidad central tiene un diámetro de 12.60 Å mientras que el tamaño de poro es de 12.50 Å. De acuerdo a la *Tabla 1*, la estructura corresponde a una zeolita de poro extragrande.

En la *figura 11* se muestra la estructura de la faujasita Y así como el diámetro de la cavidad central y el diámetro de poro.

Así mismo se ha considerado que la relación silicio – aluminio para una faujasita tipo Y está comprendida entre 1.5 y 3, logrando para este modelo una relación de 2.5.



**Figura 11.** Diámetros en la estructura optimizada de la faujasita Y. a) Cavity central. b) Poros o cavidades secundarias.

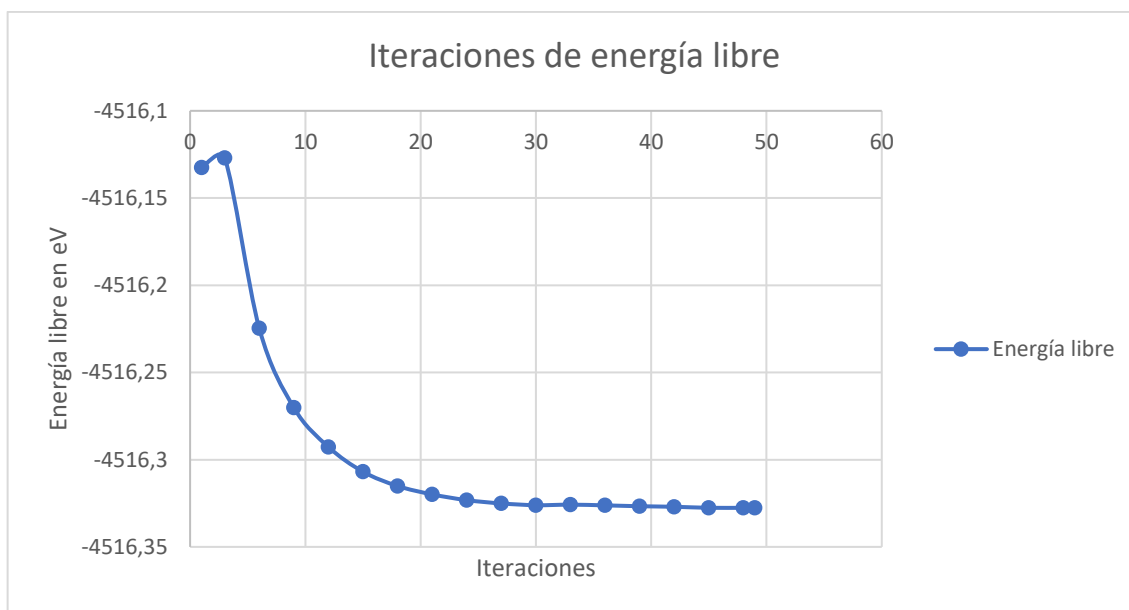
**Fuente:** La autora

**Elaboración:** La autora

### 3.3.1. Energía libre de la faujasita tipo Y.

En lo referente a las fuerzas entre los átomos, se inició con un valor de  $2.72 \text{ eV/Å}$  que han convergido hasta  $0.070 \text{ eV/Å}$ .

Cabe recalcar que se ha permitido la relajación de los átomos de hidrógeno manteniendo los átomos restantes fijos al considerar que la estructura es estable. Las fluctuaciones en la energía entre las configuraciones se muestran en la *figura 12*.



**Figura 12.** Iteraciones de energía libre de la faujasita Y

**Fuente:** La autora

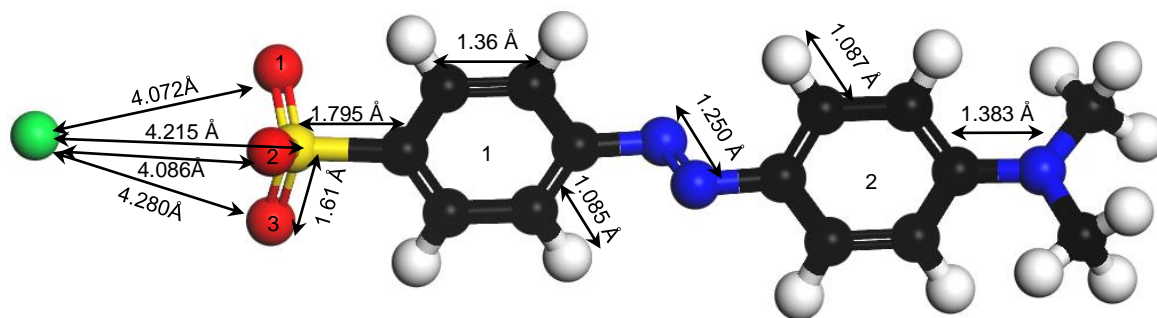
**Elaboración:** La autora

En este modelo se evidencia poco cambio entre las energías de los átomos pudiendo deberse a que la faujasita tipo Y tiene una cantidad menor de átomos de hidrógeno (54 átomos) a comparación con la faujasita tipo X que tiene 84 átomos de hidrógeno.

El valor de la energía mínima para este modelo es de -4516.32 eV siendo este valor el considerado como energía final de la estructura.

### 3.4. Estructura optimizada del naranja de metilo

De acuerdo a datos experimentales (Raya & Mora, 2000), se conocen los siguientes datos de longitudes de enlace: entre carbonos que forman la estructura del benceno la longitud del enlace simple (C-C) es de 1.4 Å; entre carbono e hidrógeno (C-H) la longitud es de 1.10 Å; entre nitrógenos unidos mediante doble enlace (N=N) la longitud es de 1.30 Å; entre carbono y azufre (C-S) es de 1.81 Å; entre carbono y nitrógeno (C-N) unidos por enlace simple es de 1.47 Å.



**Figura 13.** Estructura optimizada del naranja de metilo

**Fuente:** La autora

**Elaboración:** La autora

En el modelo optimizado las longitudes de enlace son las siguientes (ver *figura 13*): la longitud del enlace entre carbonos que forman la estructura del benceno es de 1.36 Å; entre carbono e hidrógeno los valores se encuentran comprendidos entre 1.085 y 1.087; entre nitrógenos unidos por un doble enlace formando en grupo azo la distancia es de 1.250 Å, entre los átomos de carbono del primer benceno y azufre que forman el sulfonato de sodio la distancia de enlace es de 1.795 Å; entre carbono y nitrógeno que forman el grupo amino (segundo benceno) es de 1.383 Å; entre azufre y oxígeno es de 1.61 Å; las distancias entre el ion sodio con el azufre y los oxígenos 1, 2 y 3 del sulfonato son de 4.215 Å, 4.072 Å, 4.086 Å y 4.280 Å respectivamente. En la *Tabla 5* se muestra una comparación entre los valores experimentales y los obtenidos en este estudio.

**Tabla 5.** Longitudes de enlace (Å) entre los átomos.

	$d_{C-C}$ (Å)	$d_{C-H}$ (Å)	$d_{N=N}$ (Å)	$d_{C-S}$ (Å)	$d_{C-N}$ (Å)
<b>Experimental</b>	1.4	1.10	1.30	1.81	1.47
<b>Este estudio</b>	1.36	1.08	1.25	1.79	1.38

**Fuente:** (Raya & Mora, 2000)

**Elaboración:** La autora

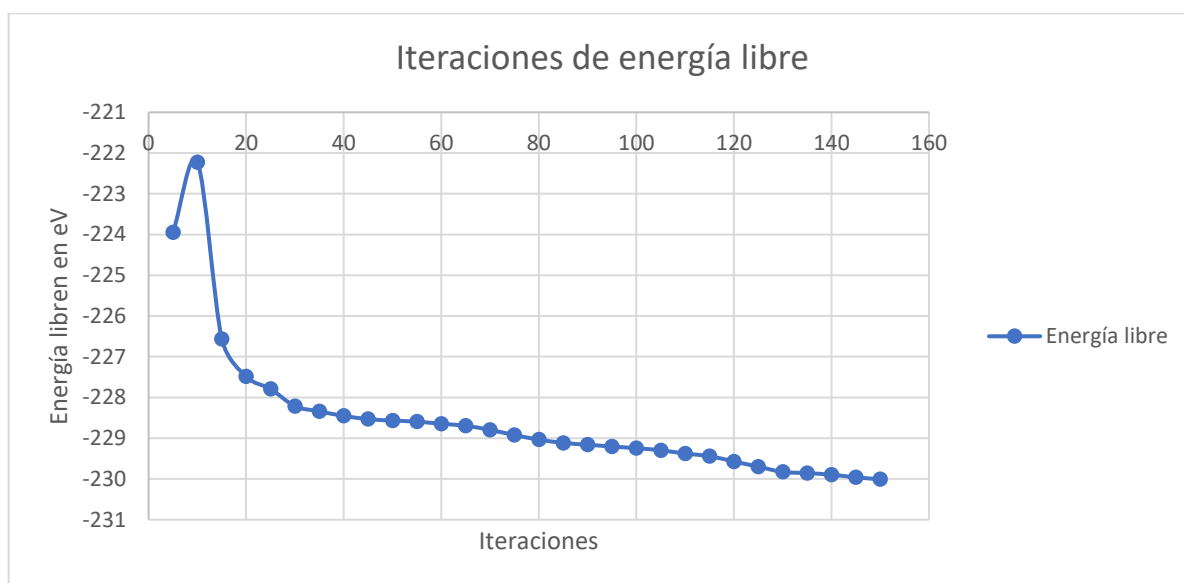
De esta manera, se verifica que los parámetros geométricos obtenidos del modelo realizado son aceptables a comparación con los experimentales.

El modelo final de la estructura optimizada del naranja de metilo con las distancias entre los enlaces se muestra en la *figura 13*.

### 3.4.1. Energía libre del naranja de metilo.

Inicialmente las fuerzas presentaban valores inferiores a  $6.82 \text{ eV/\text{Å}}$ . Mediante la optimización se han obtenido fuerzas menores a  $0.07 \text{ eV/\text{Å}}$  habiendo especificado en el INCAR fuerzas menores a  $0.08 \text{ eV/\text{Å}}$ .

En la *figura 14* se muestra la variación en las fluctuaciones de la energía de la estructura hasta que alcanzan el equilibrio y se vuelven constantes.



**Figura 14.** Iteraciones de energía libre en el naranja de metilo

**Fuente:** La autora

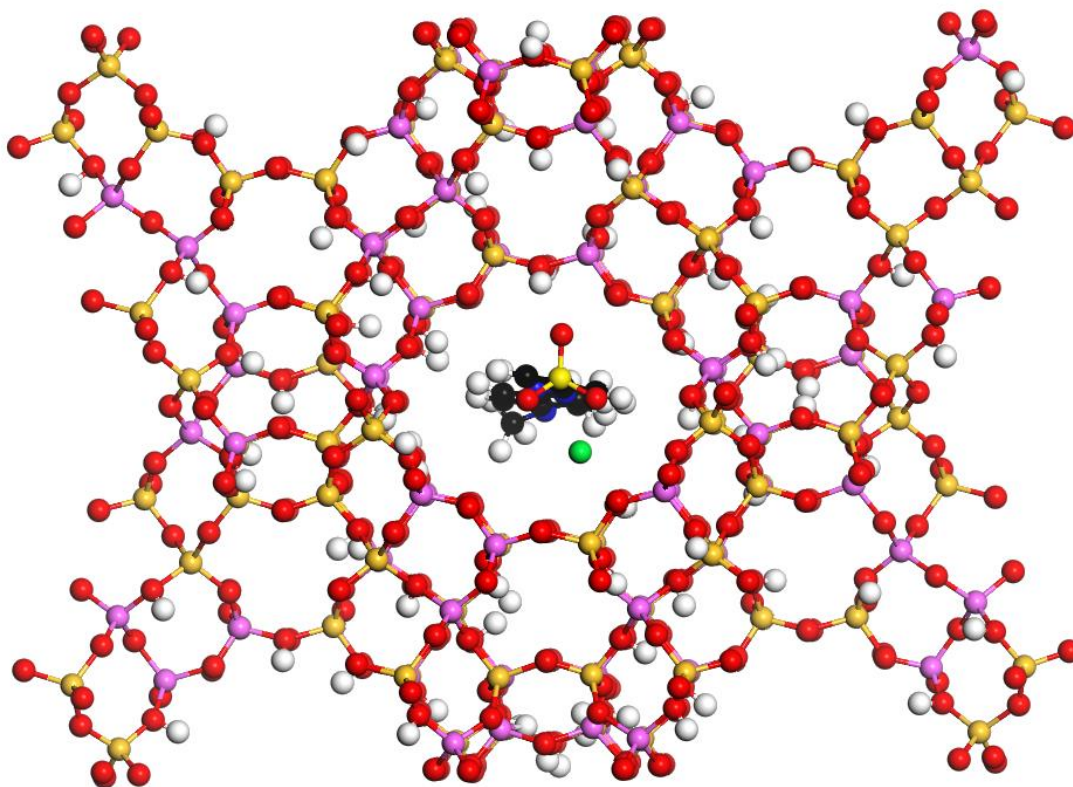
**Elaboración:** La autora

El valor de la energía mínima para este modelo es de  $-230.00 \text{ eV}$  siendo este valor el considerado como energía final del naranja de metilo.

### 3.5. Estructura optimizada del naranja de metilo adsorbido en la faujasita X

El sitio en el que la molécula del naranja de metilo queda retenida en la faujasita se determinó mediante la herramienta *Adsorption Locator* del programa *Materials Studio*. La estructura optimizada del colorante se introdujo en el poro central de la faujasita que fue determinado como el sitio de adsorción, esto se ilustra en la *figura 15*.

Para la optimización de la geometría de adsorción, se utilizó la estructura optimizada de la faujasita X y se permitió la relajación de los átomos de hidrógeno únicamente, junto con todos los átomos de la estructura del colorante dejando fijos los átomos de silicio, aluminio y oxígeno de la zeolita.



**Figura 15.** Naranja de metilo adsorbida en faujasita tipo X visualizada en VMD

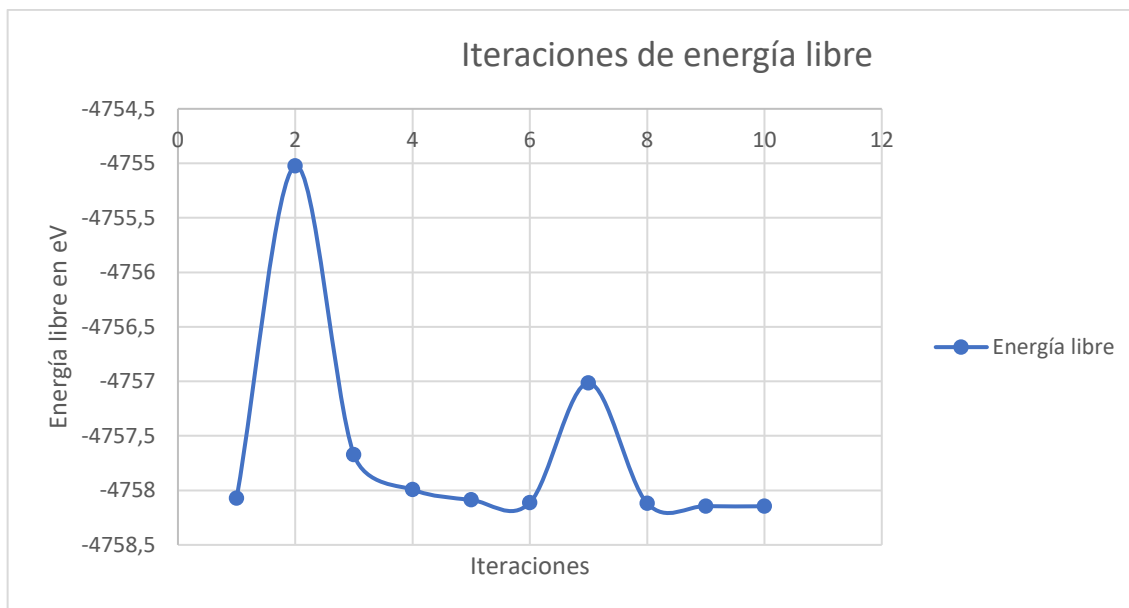
**Fuente:** La autora

**Elaboración:** La autora

### 3.5.1. Energía libre del naranja de metilo adsorbido en la faujasita X.

Inicialmente las fuerzas presentaban valores inferiores a  $6.37 \text{ eV/\text{Å}}$ . Mediante la optimización se han obtenido fuerzas menores a  $0.058 \text{ eV/\text{Å}}$ .

La variación de las energías entre los átomos presentes en la molécula se muestra en la *figura 16* presentando un valor de energía del sistema substrato – adsorbente de  $-4758.14 \text{ eV}$ .



**Figura 16.** Iteraciones de energía libre del naranja de metilo en la faujasita X

**Fuente:** La autora

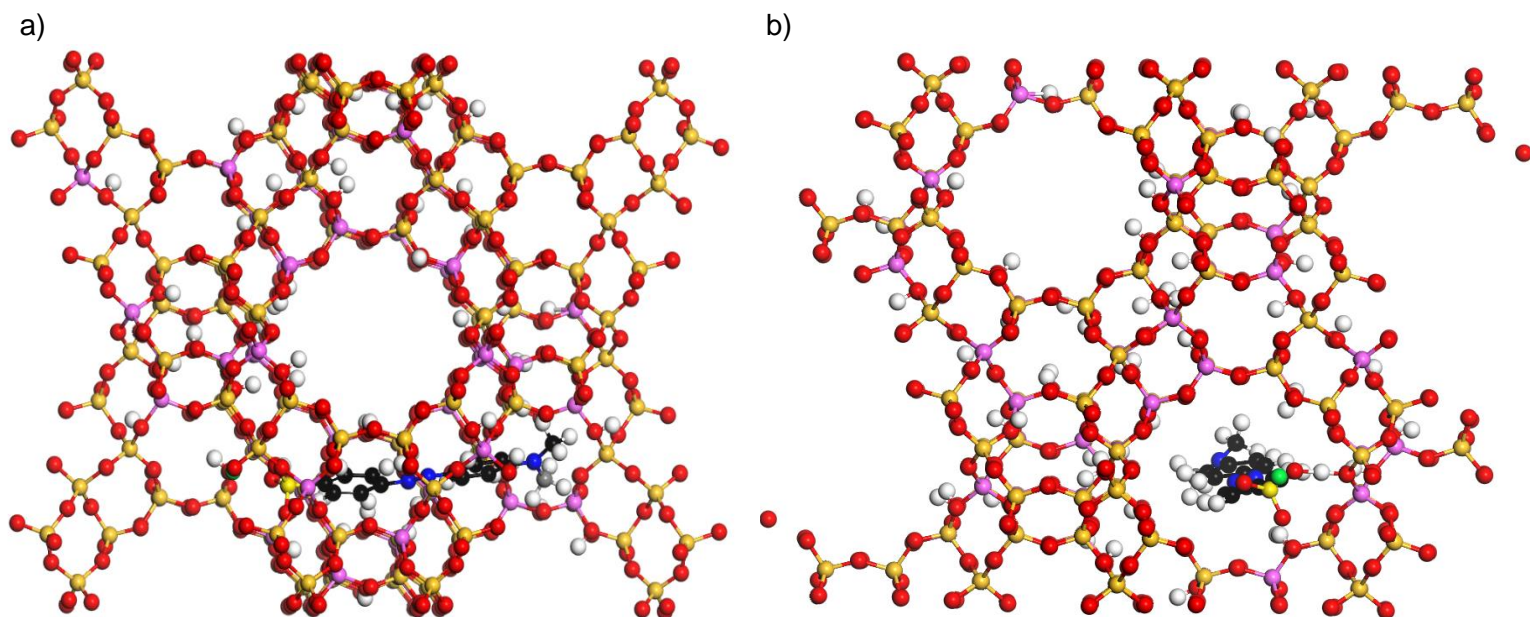
**Elaboración:** La autora

### 3.6. Estructura optimizada del naranja de metilo adsorbido en la faujasita Y

La optimización de la estructura se realiza de la misma manera que para la faujasita X. Se permitió la relajación del sistema formado por la faujasita Y y el colorante, dejando fijos los átomos de silicio, oxígeno y aluminio de la zeolita.

En este caso el naranja de metilo se adsorbe fuera de la cavidad central reteniéndose en una de las cavidades secundarias como se muestra en la *figura 17*, esto se estableció con el uso de la herramienta *Adsorption Locator* del software *Materials Studio* que busca los sitios activos en los que una molécula puede ser retenida.

La diferencia que se presenta entre la cavidad central y las secundarias es el diámetro de poro siendo este ligeramente menor y, ya que el proceso de adsorción se lleva a cabo en toda la superficie del adsorbato.



**Figura 17.** Naranja de metilo adsorbida en faujasita tipo Y visualizada en VMD. a) Visualización de la cavidad central. b) Visualización de las cavidades secundarias.

**Fuente:** La autora

**Elaboración:** La autora

Una vez se ha optimizado el modelo, se evidencia la formación de un enlace de hidrógeno entre uno de los grupos hidroxilo de la faujasita con uno de los oxígenos del naranja de metilo (*figura 18*).

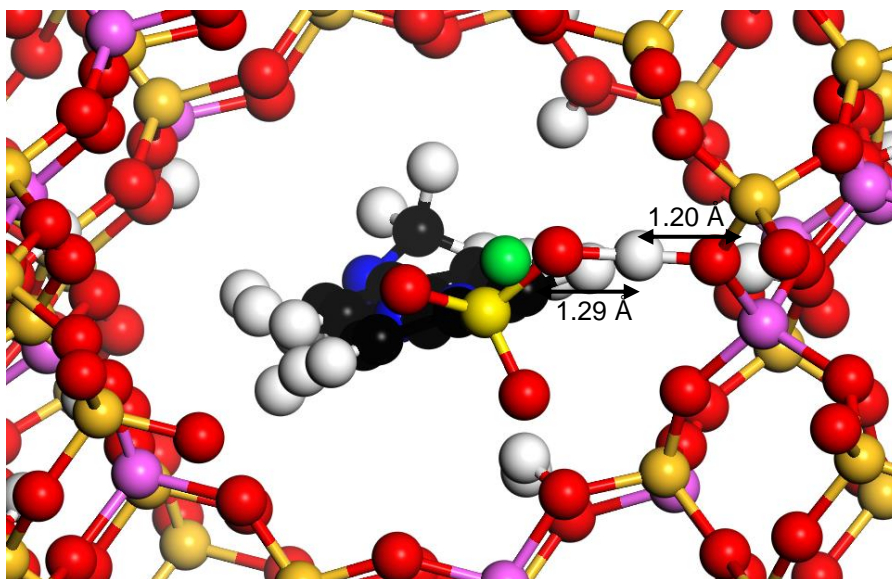
El enlace de hidrógeno también conocido como “puente de hidrógeno” se produce por la interacción entre dos átomos significativamente electronegativos y un átomo de hidrógeno. Se debe distinguir entre el átomo dador del hidrógeno (aquel al que está unido el hidrógeno) y el aceptor que es el átomo al que el hidrógeno se va a enlazar. Entre los grupos dadores o donadores de hidrógeno se encuentra el grupo -OH en que el átomo de hidrógeno tiene una carga positiva. El aceptor debe ser un átomo electronegativo, generalmente oxígeno o nitrógeno.

En el caso de estudio, se tiene la presencia de grupos -OH en la estructura del adsorbente, por lo que, serían donadores de hidrógeno. Mientras que la estructura del adsorbato tiene un átomo de oxígeno cargado negativamente (ver *figura 5*), que sería el átomo aceptor.

Las distancias entre los átomos que conforman el enlace son: entre el oxígeno dador y el hidrógeno de 1.20 Å y entre el oxígeno aceptor y el hidrógeno, de 1.29 Å lo que se muestra en la *figura 18*. Según bibliografía (Raya & Mora, 2000), las distancias entre oxígeno e hidrógeno están comprendidas entre 1.5 y 2.0 Å.

La energía del enlace de hidrógeno depende del ángulo de enlace, siendo máxima cuando los tres átomos (dador – hidrógeno – aceptor) están alineados y disminuyendo cuando se disponen en ángulo.

En este caso se observa que los tres átomos están alineados por lo que se asume que la energía del enlace es máxima siendo esta de  $23 \text{ kJ/mol}$  (Ávila & Mora, 2005).



**Figura 18.** Formación de enlace entre el grupo hidroxilo del adsorbente y uno de los oxígenos del colorante

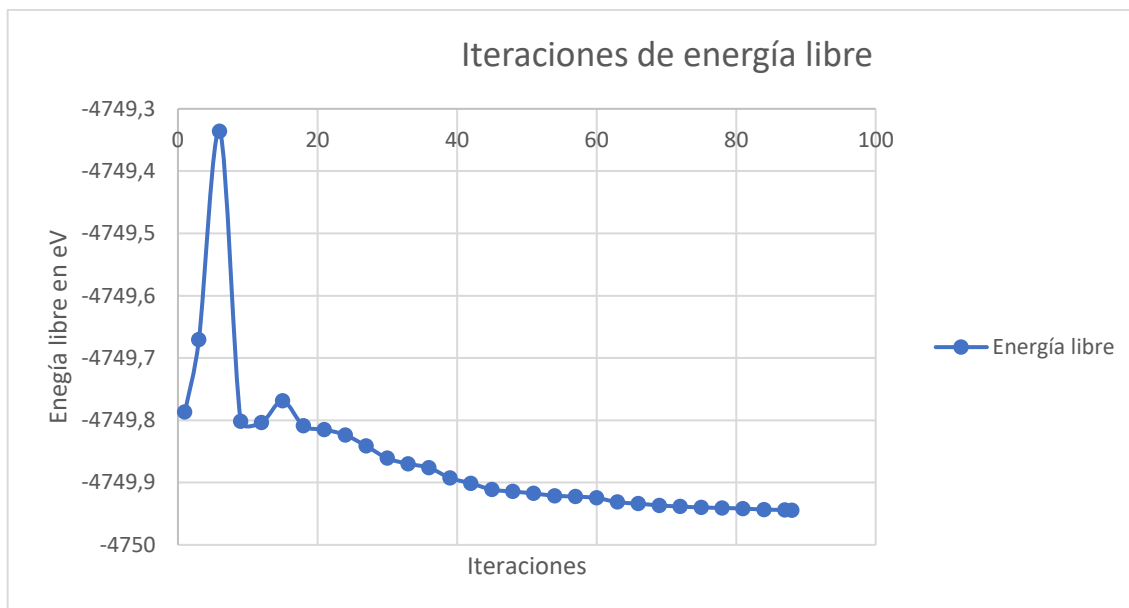
**Fuente:** La autora

**Elaboración:** La autora

### 3.6.1. Energía libre del naranja de metilo adsorbido en la faujasita Y.

Inicialmente las fuerzas presentaban valores inferiores a  $6.14 \text{ eV/Å}$ . Mediante la optimización se han obtenido fuerzas menores a  $0.0805 \text{ eV/Å}$  habiendo especificado en el INCAR fuerzas menores a  $0.08 \text{ eV/Å}$ . En todo caso, se puede considerar que la estructura está optimizada dada la pequeñísima diferencia (del orden de  $10^{-4}$ ) entre el criterio de fuerzas deseado y el obtenido.

La variación de las energías entre los átomos presentes en la molécula se muestra en la *figura 19* presentando un valor de energía del sistema sustrato – adsorbente de  $-4741.90 \text{ eV}$ .



**Figura 19.** Iteraciones de energía libre del naranja de metilo en la faujasita Y  
**Fuente:** La autora  
**Elaboración:** La autora

### 3.7. Energías de adsorción del naranja de metilo en las faujasita X y Y

Un estudio llevado a cabo por Sejie & Nadiye-tabbiruka, (2016) sobre la remoción de naranja de metilo (MO) en agua por adsorción en Caolinita, indica que el proceso de adsorción se lleva a cabo en 50 minutos aumentando con la disminución de la temperatura, el pH y el aumento de la concentración del colorante; llegando a la conclusión que la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura debido a la débil atracción entre la molécula del colorante y la superficie del adsorbente que se origina por las fuerzas de Van der Waals, esto indica que hay una adsorción física con un valor de  $2.98 \text{ kJ/mol}$  con un pH básico.

Se ha investigado la remoción del naranja de metilo en solución acuosa mediante el uso de hidróxidos dobles laminares (Ramirez Llamas et al., 2015) en el que se ha logrado la remoción del colorante por fisorción, favoreciendo la entrada de la molécula por las cavidades más pequeñas. El valor obtenido de adsorción es de  $6.3 \text{ kJ/mol}$  a una temperatura de 298 K y  $6.8 \text{ kJ/mol}$  a 308 K y pH comprendidos entre 5 y 11.

Un estudio sobre el papel de materiales orgánicos (zeolitas) en la adsorción de naranja de metilo en solución acuosa (Zayed, Abdel Wahed, Mohamed, & Sillanpää, 2018), analizó la dependencia de la adsorción con el tiempo y el pH demostrando que la máxima eliminación se logra a pH comprendidos entre 2.0 y 3.0 lo que se atribuyó al alto grado de ionización del colorante y la protonación del sitio de unión en las superficies adsorbentes. También se

enuncia la existencia de un enlace de hidrógeno que puede haber ocurrido entre el donante de H (grupos hidroxilos en la superficie del adsorbente) y el aceptor de hidrógeno (átomos de nitrógeno y oxígeno del naranja de metilo) o bien entre los grupos hidroxilo superficiales de los adsorbentes y los anillos aromáticos del colorante.

De esta manera, queda en evidencia que la adsorción del naranja de metilo puede tener naturaleza tanto física como química siendo esto influenciado por el tipo de material usado como adsorbente, las concentraciones en las soluciones usadas con el colorante, la temperatura y el pH.

La energía de adsorción en este estudio se calcula de la siguiente manera:

Con los valores obtenidos de las energías libres del colorante, la faujasita sola y la energía total del sistema substrato – adsorbente se calcula la energía de adsorción mediante la Ec. IX de la siguiente manera:

- Adsorción en Faujasita X

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{subs}} + E_{\text{ads}} - E_{\text{subs+ads}}$$

$$E_{\text{ads}} = (-230.00 \text{ eV}) + (-4527.82 \text{ eV}) - (-4758.14 \text{ eV})$$

$$E_{\text{ads}} = 0.32 \text{ eV}$$

- Adsorción en Faujasita Y

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{subs}} + E_{\text{ads}} - E_{\text{subs+ads}}$$

$$E_{\text{ads}} = (-230.00 \text{ eV}) + (-4516.32) - (-4741.90)$$

$$E_{\text{ads}} = 3.62 \text{ eV}$$

La energía de adsorción del naranja de metilo en la faujasita tipo X es de 0.32 eV lo que corresponde a 30.72 kJ/mol, lo cual sugiere que la adsorción en este modelo es de tipo física, espontánea y exotérmica.

Para el caso de la faujasita Y la energía es de 3.62 eV equivalente a 347.52 kJ/mol que corresponde a una adsorción química evidenciándose la formación de un enlace de hidrógeno entre el grupo hidroxilo del adsorbente y un átomo de oxígeno de la molécula del naranja de metilo. Si se considera el valor aproximado de la energía de formación del enlace de hidrógeno (23 kJ/mol), la energía de adsorción disminuye su valor a 324.52 kJ/mol.

En este caso, la mayor adsorción se evidencia en la faujasita Y aun teniendo en cuenta lo mencionado por Paucar Tipantuña, (2016) que indica que cuando existe un menor número de átomos de aluminio hay un menor número de cationes de intercambio y las zeolitas con un

alto contenido de átomos de silicio son de carácter hidrofóbico lo que les confiere una afinidad hacia los hidrocarburos.

Cabe mencionar que los resultados obtenidos no pueden ser comparados directamente con los valores obtenidos experimentalmente debido a que no se han utilizado modelos cinéticos de adsorción y las pruebas se realizan cuando el colorante se encuentra en solución, y en este caso de estudio se considera que la molécula se encuentra en fase gaseosa, además de que no se cuenta con información de la adsorción de este colorante en faujasitas, y los datos experimentales disponibles son con otros sistemas.

## CONCLUSIONES

En la presente investigación se presentó un estudio químico - cuántico de la capacidad de adsorción del naranja de metilo en faujasitas tipo X e Y. En relación a los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- Se logró identificar el sitio de adsorción del colorante en la zeolita usando una de las herramientas del programa *Materials Studio*, denominada *Adsorption Locator* con la cual se determina que los sitios activos en el que se retiene el colorante son: en la FAU-X en la cavidad central, mientras que en la FAU-Y en una de las cavidades secundarias que difieren de la central por una ligera variación en su diámetro. Ambos sitios de adsorción han sido considerados como válidos ya que el proceso se puede llevar a cabo en toda la superficie del adsorbente.
- Los modelos han sido validados de acuerdo al tamaño de poro en el caso de las faujasitas con valores de 12.64 Å para FAU-X y 12.60 Å para FAU-Y, y de las distancias entre los átomos en el caso del naranja de metilo.
- Con respecto al tipo de adsorción se determina que en la faujasita X, la adsorción del colorante se produce por adsorción física, esto de acuerdo al valor obtenido de 0.3 eV correspondientes a 30.87 kJ/mol el que se encuentra dentro del rango especificado para una adsorción de este tipo. En la faujasita Y, la adsorción es de tipo química con un valor final de 3.62 eV equivalentes a 324.52 kJ/mol, con la presencia de un enlace de hidrógeno entre uno de los grupos hidroxilo del adsorbente y uno de los oxígenos de la molécula del naranja de metilo. Las distancias entre los tres átomos son: entre el oxígeno dador y el hidrógeno de 1.20 Å y entre el oxígeno aceptor y el hidrógeno de 1.29 Å.
- El valor positivo en las energías de adsorción de las faujasitas X e Y demuestran que el proceso es exotérmico, espontáneo y enérgicamente favorable.

## RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos en la presente investigación se recomienda:

- Realizar estudios similares permitiendo la relajación de los átomos de oxígeno con el fin de comparar su influencia en los valores de energía de adsorción.
- Explorar otros sitios de adsorción del colorante en los modelos propuestos por ejemplo las cavidades secundarias en la FAU-X o la cavidad central en la FAU-Y.
- Realizar la optimización de los átomos con una versión actualizada de VASP o en su defecto con potenciales más potentes, como híbridos, con el propósito de reducir el tiempo de cálculo.

## BIBLIOGRAFÍA

- Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N., & Samuel Suman Raj, D. (2005). Decolourization of Industrial Effluents. Available Methods and Emerging Technologies. A Review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4(4), 245-273. <https://doi.org/10.1007/s11157-005-1246-z>
- Ávila, E. E., & Mora, A. J. (2005). *El enlace puente hidrógeno y sus aplicaciones*.
- BIOVIA. (s. f.). Materials Studio Overview. Recuperado 25 de julio de 2019, de <https://www.3dsbiovia.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>
- Bustillos Yaguana, A. E., & Suin Arévalo, M. A. (2014). *Diseño y construcción de un reactor químico para la obtención de zeolitas sintéticas*. Universidad de Cuenca. Recuperado de <http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/5072/1/TESIS.pdf>
- Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S., & Melis, P. (2008). Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> cations. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 428-434. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.040>
- Chang, R. (2008). Mecánica cuántica y estructura atómica. En *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas* (Tercera Ed, pp. 581-582). México: McGraw-Hill Interamericana.
- Che Galicia, G. (2011). *Remoción de un colorante de los efluentes de la Industria Textil mediante adsorción en una zeolita natural*. México. Recuperado de <http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI14885.pdf>
- Cortazar Martínez, A., Coronel Olivares, C., Escalante Lozada, A., & González Ramírez, C. (2009). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. Recuperado 5 de septiembre de 2019, de <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>
- Cortés, A. C. (2009). La importancia de las zeolitas. *Dialnet*, 1(1889-5328), 211-227. Recuperado de <http://dialnet.unirioja.es/servlet/oaiart?codigo=3760692>
- Cuesta Vega, J. O. (2013). *Modelo DFT de la interacción de monocapas metálicas en semiconductores: Ag/Ge (111) y Pb/Si (111)*. Universidad Técnica Particular de Loja. Recuperado de <http://dspace.utpl.edu.ec/handle/123456789/8130>
- Enrique, F., & Carballo, M. (2004). *Las zeolitas de la Costa de Ecuador (Guayaquil): geología, caracterización y aplicaciones*. Recuperado de <http://oa.upm.es/740/1/06200413.pdf>
- Erazo Reyes, Y. G. (2012). Estudio teórico de la disociación de CH<sub>4</sub> en superficies (100), (110) y (111) de Rh y Ni: efecto de la composición y estructura de la superficie.

Recuperado de <http://dspace.utpl.edu.ec/handle/123456789/1930>

García González, M. del C. (2002). *Regeneración de zeolita Clinoptilolita empleada en la remoción de amonio*. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MEXICO. Recuperado de <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20280746>

García Hernández, V. (2010). *Estudio del efecto de sustituyentes laterales tipo éter y éster en las energías de excitación de oligómeros conjugados por medio de Teoría del Funcional de la Densidad*. Universidad Autónoma de Nuevo León. Recuperado de <http://eprints.uanl.mx/2132/6/1080192157.pdf>

García Martínez, J. (2002). Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones, 212.

Gomez Martin, J. M. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid. Recuperado de [http://www.diq.uns.edu.ar/WebIQ/Grado/MatPro/Programas/P\\_Reactores Quimicos y Biologicos - 6414.pdf](http://www.diq.uns.edu.ar/WebIQ/Grado/MatPro/Programas/P_Reactores_Quimicos_y_Biologicos_-_6414.pdf)

Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P.-C. (2000). Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4), 449-505. <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>

Hohenberg, P., & Kohn, W. (s. f.). *Physical Review*. Recuperado de <https://journals.aps.org/pr/pdf/10.1103/PhysRev.136.B864>

Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1), 33-38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)

Levine, I. N. (2001). *Química Cuántica* (5º). Madrid: Pearson Education. Recuperado de <http://www.qfa.uam.es/qcomp/libros/l3.pdf>

Manrique Losada, L., Constanza Bonilla, N., Buitrago Chica, R., Otálora Bonilla, J. H., & Salamanca, M. (2015). Preliminary study of the ability of inorganic ions remotion by synthetic zeolite faujasite type. <https://doi.org/10.18359/rfcb.1300>

Morales-Guzmán, F., & Melgoza-Alemán, R. M. (2009). Tratamiento del colorante azo rojo directo 23 mediante reactores discontinuos secuenciados anaerobios/aerobios. *Información tecnológica*, 20(1), 73-82. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642009000100009>

Mosquera Suárez, C. J. (2000). El Átomo. En *Química Mega* (p. 60). Colombia.

Navarro, F. A. (2004). *Estudio teórico de la adsorción y reactividad de especies nitrogenadas*

- sobre superficies metálicas. Universitat Rovira I Virgili. Recuperado de <https://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/9074/Tesis.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Nora Morgade, C. I. (2015). *Estudio de las propiedades del TiO<sub>2</sub> modificado como soporte de reacciones catalíticas*. Universidad Nacional del Sur. Recuperado de <https://docplayer.es/124616468-Universidad-nacional-del-sur-tesis-de-doctor-en-ciencia-y-tecnologia-de-los-materiales.html>
- Paucar Tipantuña, A. E. (2016). *Estudio de las propiedades físicas de la faujasita obtenida a partir del clinker natural y piedra pómez*. Universidad Central del Ecuador. Recuperado de <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/6857/1/T-UCE-0017-0015-2016.pdf>
- Ramirez Llamas, L. A., Jacobo Azuara, A., & Martinez Rosales, J. M. (2015). Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares, 25(3), 25-34. <https://doi.org/10.15174/au.2015.778>
- Raya, A., & Mora, M. A. (2000). Estudio ab initio de la estructura electrónica y conformacional de oligómeros de tiofeno. *Revista de la Sociedad Química de México*, 44(1), 29-36. Recuperado de <http://www.scielo.org.mx/pdf/rsqm/v44n1/v44n1a10.pdf>
- Sahni, V. (2004). The Hohenberg-Kohn Theorems and Kohn-Sham Density Functional Theory. En *Quantal Density Functional Theory* (pp. 99-123). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-09624-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-662-09624-6_4)
- Sejje, F. P., & Nadiye-tabbiruka, M. S. (2016). Removal of methyl orange (MO) from water by adsorption onto modified local clay (Kaolinite). *Physical Chemistry*, 6(2), 39-48. <https://doi.org/10.5923/j.pc.20160602.02>
- Stagnaro Martinez, Y. S. (2017). *Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil*. Universidad Nacional de la Plata.
- Torres, J. (2005). *Evaluación de las propiedades adsorbentes de una roca zeolítica modificada para la remoción de colorantes azóicos como contaminantes del agua*. Universidad Autónoma del Estado de México. Recuperado de [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/37/018/37018455.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/37/018/37018455.pdf)
- Valdés, H., Tardón, R. F., & Zaror, C. A. (2009). Eliminación de colorantes catiónicos usando ozono, zeolita y ozono/zeolita. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 17(3), 360-364. <https://doi.org/10.4067/S0718-33052009000300009>
- Valles-Sánchez, A., Rosales-Marines, L., Serrato-Villegas, L. E., & Farías-Cepeda, L. (2014).

*Computational chemistry methods and its applications* (Vol. 6). Recuperado de [http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/AQM/No. 11/3.pdf](http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/AQM/No.11/3.pdf)

Viñes Solana, F. (2008). *Estudio de la estructura y reactividad de superficies y nanopartículas de carburos de metales de transición*. Universidad de Barcelona.

Young, D. C. (2001). *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real-world problems*. Recuperado de [http://blogs.cimav.edu.mx/daniel.glossman/data/files/Libros/Computational Chemistry - A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems.pdf](http://blogs.cimav.edu.mx/daniel.glossman/data/files/Libros/Computational%20Chemistry%20-%20A%20Practical%20Guide%20for%20Applying%20Techniques%20to%20Real%20World%20Problems.pdf)

Zayed, A. M., Abdel Wahed, M. S. M., Mohamed, E. A., & Sillanpää, M. (2018). Insights on the role of organic matters of some Egyptian clays in methyl orange adsorption: Isotherm and kinetic studies. *Applied Clay Science*, 166, 49-60. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.013>