



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

POSTGRADO EN QUÍMICA

***SIMULACIÓN MOLECULAR DE LA REACCIÓN DE
HIDRODECLORINACIÓN CATALÍTICA DE BIFENILOS
POLICLORADOS SOBRE CARBUROS DE MOLIBDENO***

Trabajo de Grado de Tesis Doctoral presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la Msc. Milagros Josefina Velásquez Charmelo, para optar al título de Doctor en Química

Tutor: Dr. David Santiago Coll

Caracas – Venezuela
Junio 2015



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
POSTGRADO EN QUÍMICA

TESIS DOCTORAL

***SIMULACIÓN MOLECULAR DE LA REACCIÓN DE HIDRODECLORINACIÓN
CATALÍTICA DE BIFENILOS POLICLORADOS SOBRE CARBUROS DE
MOLIBDENO***

RESUMEN

La degradación de los compuestos orgánicos clorados por medio de la hidrodeclorinación catalítica, representa una buena alternativa para la destrucción segura de estos materiales tóxicos y persistentes. Entre los materiales más versátiles para llevar a cabo esta reacción se encuentran los carburos de molibdeno, más aun cuando éstos han sido sometidos a un tratamiento de presulfuración. En la presente tesis doctoral, se realizó una simulación molecular de la reacción de hidrodesclorinación catalítica (HDC) de bifenilos policlorados (BPCs), empleando clorobenceno como adsorbato modelo de los BPCs, sobre superficies de carburos de molibdeno, sulfuradas y sin sulfurar. La simulación molecular se realizó utilizando programas de cálculos basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) y el estudio mecanístico se realizó basándose en la Teoría del Estado de Transición. Las superficies de carburo de molibdeno fueron la (0 0 1) hexagonal y las (0 0 1) y (0 2 1) ortorrómbicas, sulfuradas y sin sulfurar. Sobre éstas se realizó el estudio de la adsorción y activación de hidrógeno y clorobenceno, basado principalmente en cálculos de energía de adsorción, los cuales arrojaron como resultado que el hidrógeno se disocia y activa principalmente formando hidruros en todas estas superficies de carburo estudiadas, independientemente que si están sulfuradas o no. En la adsorción de clorobenceno también se encontraron comportamientos

análogos entre las superficies de carburo estudiadas, sin embargo se halló un efecto importante con la sulfuración, de manera que si la superficie no está sulfurada la adsorción es de modo π y cursa con una gran energía de adsorción, característica de procesos altamente exotérmicos e irreversibles, que deforman el anillo aromático y se asocian a la carbonización. Pero si la superficie del carburo está sulfurada el modo de coordinación cambia de π a σ , conjuntamente con una disminución en la magnitud de la energía de adsorción, que permite la reversibilidad del proceso, relacionado con la promoción del ciclo catalítico. Posteriormente se realizó el estudio de la afectación de la sulfuración en la reacción de HDC de clorobenceno, utilizando coberturas de azufre de 0.00, 0.11, 0.33 y 1.00, respecto a la monocapa y empleando el análisis de potencial electrostático, además del estudio de las energías y modos de adsorción. La cobertura óptima de azufre resultó ser 0.11. A esa cobertura se favorece el spillover de hidrógeno y la adsorción del clorobenceno es idónea, tanto en energía como en modo de coordinación. A esa cobertura de azufre se realizó el estudio mecanístico de la HDC de clorobenceno, para el cual se obtuvo que la reacción puede ocurrir por dos mecanismos, uno directo donde el agente hidrogenante es el Mo-H y otro por etapas para el cual el agente hidrogenante es el S-H . Desde el punto de vista energético está favorecido el mecanismo directo.

Estos aspectos son cónsonos con los resultados experimentales reportados previamente, respecto a que la sulfuración de la superficie de carburos de molibdeno aumenta la actividad catalítica en HDC de aromáticos clorados, lo que conlleva a vaticinar que estos beneficios se logran porque los azufres incorporados en la superficie, 1) promueven o direccionan a la coordinación σ del clorobenceno, asociada a procesos reversibles, mientras que evitan la coordinación π , asociada a la adsorción irreversible y por ende a la carbonización de la superficie, 2) permiten la formación de los grupos S-H con lo que pueden funcionar como capturadores de hidrógeno móvil evitando su migración a la subsuperficie, 3) pueden participar directamente en la hidrogenación del clorobenceno y 4) promueven el aumento de la acidez de los sitios metálicos superficiales, y con ello un incremento del hidrógeno spillover.

DEDICATORIA

A mis padres Elba y Solito.

A mi esposo Carlos, a mis hijos; Carlitos y
Melisa, por su amor y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

A la UCV, facultad de ciencias, Postgrado de Química, por la oportunidad de realizar mi doctorado. A la Dra. Marisol Ortega, la Lic. Claudia y en general a toda la gente que ha estado en la coordinación del postgrado de química por su receptividad, cariño y apoyo. También a quienes han sido mis docentes en el postgrado que han contribuido con mi formación profesional.

Al Centro de Estudios Avanzados, CEA, del IVIC por la oportunidad aceptarme como tesista de Postgrado. También agradezco la amabilidad y diligencia de su personal.

Al Dr. Paulino Betancourt quien fue mi tutor inicialmente y me inicio en el tema de la hidrodeclorinación de bifenilos, por su apoyo, tiempo, paciencia, y profesionalismo.

A mi tutor el Dr. David Santiago Coll, por todo su apoyo, orientación e instrucción enérgica y segura, “rayos y centellas”, jajaja, también, por su paciencia, solidaridad, comprensión, humanidad y sobre todo por su profesionalismo.

Al comité asesor de postgrado; Dr. Miguel Ángel Luis y el Dr. Marcos Rosa Brussin, por sus valiosas opiniones y aportes a lo largo del proceso de ejecución del trabajo de tesis.

Al Centro de Química del IVIC y en particular al laboratorio de Fisicoquímica Teórica de Materiales por ofrecerme un espacio apto para la formación, lleno de academia, talento, sencillez, cordialidad, y amor por la ciencia, que me ha permitido visualizar, a través de los programas de cálculos moleculares y sus aplicaciones, el mundo fascinante de la catálisis a nivel atómico y molecular, lo que me ha llevado a enamorarme más de la catálisis y revalorizar a la química cuántica y a la teoría funcional de la densidad.

Al Msc. Jesús Rodríguez por su “paciencia”, amistad, cariño y apoyo técnico-profesional.

A la Dra. Alba Vidal, por su buena disposición al entrenarme en el uso de los programas y facilitar mi acceso a la química computacional.

A la Lic. Anelisse Bastardo por su amistad, cariño y apoyo con alegría, profesionalismo y optimismo en la realización de los cálculos moleculares.

Al programa de incentivo a la investigación e innovación (PEII) por el apoyo en el financiamiento del proyecto.

A la Universidad Bolivariana de Venezuela, en particular al Programa de Formación de Grado Gestión Ambiental, por su colaboración y apoyo.

Al Dr. Joaquín Brito, Dr. Rafael Añez, y el Dr. Yoslen Aray, por el apoyo y sus valiosas orientaciones académicas en la elaboración de esta tesis.

Al Dr. Fernando Ruelle, Dr. Eduardo Ludeña, Dr. Edgar Ocando, y Dr. Humberto Soscún, por estar siempre pendiente y brindarme su apoyo.

A José Parra y Javier Ramírez por su colaboración y apoyo técnico en el desarrollo de la tesis.

A la Dra. Raquel de Toro, a Brenda Gutierrez, Terry's Humbria, y Jeanhiasary Anzola, por el apoyo con entusiasmo y mucho profesionalismo en el trabajo experimental que respalda esta tesis.

Al grupo del tecnológico que nos han apoyado en la administración del proyecto; Mirna, Elisa, María, Yajaira, Roselin y Henrri.

A las compañeras Dras. Beulah Griffe, Keyla Fuentes, Susana Pinto, Morella Sánchez, Ángela Sifontes, Marbelia por estar siempre pendientes y brindarme su apoyo.

A las personas que hacen vida en el laboratorio y vecindades; Miguel, Alexander, Yelisbeth, Eduardo, Oscar, Paola, Carolina, José Luis, Yvonne, Williams, Yraida, Ana....

A mis hermanos, Zoraida, Luis Gonzalo, Yelitza, Elba y José Luis por su apoyo y cariño.

Al resto de mi familia; esposo, hijos, sobrinos, tíos y primos, también por su apoyo y cariño.

A mis amigas Elisa Cañizalez, Nora Serrada y Eleonora Trooper por su apoyo y cariño.

A mis vecinos

A quienes han sido mis estudiantes.

Y a todos mis panas, por estar por ahí.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	Pág. ii
AGRADECIMIENTO	v
ÍNDICE GENERAL	vi
Lista de tablas	x
Lista de figuras	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Bifenilos policlorados (BPCs)	1
1.2. Normativa ambiental respecto a los BPCs	3
1.3. Hidrodesclorinación (HDC)	6
1.3.1. Planteamientos mecanísticos y cinética en HDC	7
1.3.2. Innovaciones en HDC	9
1.4. Carburo de Molibdeno	11
1.5. Carburos utilizados en HDC	12
1.6. Sulfuración de carburos de Mo en hidrotratamiento	14
1.7. Adsorción y disociación de H ₂ ; en reacciones de hidrotratamiento desarrolladas en catalizadores de MoS ₂ y Mo ₂ C sulfurado	17
1.7.1. Activación por sulfuración de Carburos de Mo en HDC	19
1.8. Simulación molecular de reacciones catalíticas	20
1.9. Objetivos	21
1.9.1. Objetivo General	21
1.9.2. Objetivos Específicos	22
2. FUNDAMENTOS DE LOS CÁLCULOS MOLECULARES	23
2.1. Mecánica cuántica	23
2.2. Teoría del funcional de la densidad	26
2.3. Modelaje de Superficies	28
2.4.-Sólidos Cristalinos	29
2.4.1. El teorema de Bloch	31
2.4.2. Índice de Miller	32
2.4.3. Modelos de Superficies	32
2.4.3.1.-Superficies y energías de adsorción	33
2.4.3.2.-Superficies, y enlace químico	34
2.5. Potencial electrostático	34
2.6. Estado de transición	37
3. METODOLOGÍA	43
3.1. Aspectos básicos computacionales	43
3.2. Construcción de los modelos periódicos de superficies de Mo ₂ C	44
3.2.1. Construcción y cálculo de los bulk; β -Mo ₂ C hexagonal y α -Mo ₂ C ortorrómbico	44
3.2.2. Construcción y selección de superficies tanto del β -Mo ₂ C como de α -Mo ₂ C	45

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4.1. Modelos de superficies de de Mo ₂ C; hexagonal (0 0 1) y ortorrómbicas; (0 0 1) y (0 2 1), sulfurados y sin sulfurar	47
4.1.1-Superficie (021) del Mo ₂ C ortorrómbico	47
4.2. Estudio de adsorción y activación de hidrógeno en superficies de Mo ₂ C	48
4.3. Clorobenceno en fase gaseosa y en condiciones de reacción hipotéticas	53
4.3.1- Clorobenceno en fase gaseosa	53
4.3.2- Clorobenceno en condiciones de reactividad hipotéticas	54
4.4.-Adsorción y activación de clorobenceno sobre las superficies de Mo ₂ C	55
4.5.-Selección de la superficie (0 0 1) β-Mo ₂ C hexagonal	59
4.6.-Criterios de sulfuración de la superficie (0 0 1) β-Mo ₂ C hexagonal	60
4.7.-Estudio del efecto de la cobertura de azufre en la superficie (0 0 1) del β-Mo ₂ C, en la adsorción del clorobenceno (ClBz)	61
4.7.1.- A partir del análisis de los mapas de potencial electrostático (SPE)	61
4.7.2.- A partir de la energía de adsorción, termodinámica y tipo de coordinación del clorobenceno	68
4.8.- Consecuencias del modo de adsorción del clorobenceno; π o σ en la Superficie (0 0 1) del β-Mo ₂ C	70
4.8.1.- Clorobenceno coordinado de modo σ en la superficie (0 0 1) del β-Mo ₂ C	70
4.8.2.- Clorobenceno coordinado en modo π en la superficie (0 0 1) del β-Mo ₂ C	73
4.9.- Efecto de la sulfuración de la superficie β-Mo ₂ C (0 0 1), sobre la adsorción, disociación y movilidad del hidrógeno	74
4.10.- Cobertura de azufre óptima para la HDC de clorobenceno sobre la superficie β-Mo ₂ C (0 0 1).	75
4.11.- Especies hidrogenadas en la superficie β-Mo ₂ C (0 0 1) sulfurada al 0.33 de cobertura de azufre y su reactividad planteada a partir del mapa de potencial electrostático	77
4.12.- Semejanzas entre el carburo de molibdeno sulfurado y el sulfuro de molibdeno carburado en la formación superficial de especies del tipo MoC _x S _y o MoS _x C _y	79
4.13.- Simulación molecular de la reacción HDC catalítica de Clorobenceno e H ₂ en la superficie β-Mo ₂ C (0 0 1)	82
4.13.1.-Simulación molecular de la reacción HDC de clorobenceno e H ₂ en fase gaseosa, sin catalizador	82
4.13.2. Simulación molecular de la reacción de HDC catalítica de clorobenceno e H ₂ en la superficie (0 0 1) del β-Mo ₂ C, 0.11 sulfurada	84
4.11.3. Simulación molecular de la reacción de HDC catalítica de clorobenceno e H ₂ en la superficie (0 0 1) del β-Mo ₂ C, 0.33 sulfurada	
5. CONCLUSIONES	94
6. BIBLIOGRAFIA	99

LISTA DE TABLAS

Tabla.	Pág.
1.1. Intermediarios del ión arenio en la HDC del 3, 4, 5 triclorobifenilo	8
4.1. Adsorción y activación de hidrógeno en la superficie α -Mo ₂ C Ortorrómica (021), sulfuradas y sin sulfurar	50
4.2. Adsorción y activación de hidrógeno en la superficie α -Mo ₂ C Ortorrómica (001), sulfuradas y sin sulfurar	50
4.3. Adsorción y activación de hidrógeno en la superficie β -Mo ₂ C hexagonal (001), sulfuradas y sin sulfurar	50
4.4. Efecto de las principales acciones hipotéticas que podrían activar el clorobenceno en superficies de Mo ₂ C, evaluados por alargamiento del enlace C-Cl y cambios en la geometría	54
4.5. Adsorción y activación de clorobenceno en la superficie α -Mo ₂ C ortorrómica (021).	56
4.6. Adsorción y activación de clorobenceno en la superficie α -Mo ₂ C ortorrómica (0 0 1)	56
4.7. Modelos periódicos de la superficie (0 0 1) del β -Mo ₂ C con diferentes coberturas de azufre y sus respectivas representaciones del potencial electrostático sobre una isosuperficie de densidad	56
4.8. Modelos periódicos de la superficie (0 0 1) del β -Mo ₂ C con diferentes coberturas de azufre y sus respectivas representaciones del potencial electrostático sobre una isosuperficie de densidad	62
4.9. Potencial electrostático para superficies (0 0 1) β -Mo ₂ C, para cada una de las coberturas de azufre estudiadas	66
4.10.- Efecto de la cobertura de azufre sobre la energía de adsorción, termodinámica y tipo de coordinación, del clorobenceno en la superficie (0 0 1) β -Mo ₂ C	69
4.11. Indicadores de la transformación del clorobenceno y su entorno al coordinarse de modo σ en la superficie (001) β -Mo ₂ C 0.11 sulfurada	71
4.12. Indicadores de la transformación del clorobenceno y su entorno al coordinarse de modo π en la superficie (0 0 1) β -Mo ₂ C sin sulfurar	73
4.13. Especies hidrogenadas en la superficie la superficie β -Mo ₂ C (0 0 1), sulfurada y su reactividad planteada a partir del mapa de potencial electros	78
4.14. Formación de superficies tipo MoS _x C _y y sus características	82
4.15. Parámetros energéticos relacionados con la simulación molecular, mediante la búsqueda de ET de la HDC de clorobenceno en fase gaseosa para los tres casos considerados; a, b y c.	83
4.16. Reactivos, ET y Productos de los mecanismos de reacción propuestos en la HDC de clorobenceno, sobre la superficie del β -Mo ₂ C (0 0 1) 0.11 sulfurada con sus respectivas Ea calculadas	86
4.17. Posibles vías de reacción propuestos en la HDC de clorobenceno, sobre la superficie del β -Mo ₂ C (0 0 1) sulfurada al 0.33 de cobertura de azufre	92
4.18. Reactivos, ET y Intermediarios o productos parciales del primer paso del mecanismo que lleva a la formación del S-bencenio, en la reacción de HDC de clorobenceno, sobre la superficie del β -Mo ₂ C (0 0 1) sulfurada al 0.33 e hidrogenada (S-H, Mo-H) con su respectiva Ea calculada	93

LISTA DE FIGURAS

Fig.	Pág.
1.1. Intermediarios del ión arenio en la HDC del 3, 4, 5 triclorobifenilo	8
2.1. Redes cristalinas de de Bravais	31
2.2. Representación del potencial electrostático $V(r)$ para la molécula de metanol	38
4.1. Modelo del sistema periódico correspondiente a la superficie (0 2 1) del Mo_2C ortorrómbico. Supercelda (3 x 1) la cual expone el borde de molibdeno, sobre la cual se le han incorporado átomos de azufre, 4 por cada celda unitaria	47
4.2. Modelos de superficie (0 0 1) del $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (hexagonal) y $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (ortorrómbico), sulfurados.	48
4.3. Principales modelos periódicos de superficie Mo_2C sulfurados.	49
4.4. Energías de adsorción del hidrógeno para las configuraciones; dihidruros, heterolítica y homolítica, en las superficies de Mo_2C estudiadas, sulfuradas y sin sulfurar	51
4.5. Aspectos destacados del cálculo del clorobenceno en fase gaseosa; geometría optimizada, energía, distancia C-Cl y mapa de potencial electrostático	53
4.6. Energías de adsorción del clorobenceno en cada una de las superficies estudiadas de Mo_2C , sulfuradas y sin sulfurar, coordinaciones σ y π respectivamente	57
4.7. Energías totales de la superficie (0 0 1) del $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ en función de la cobertura de azufre respecto a la monocapa	61
4.8. Potencial electrostático (PE) de los sitios metálicos y del azufre central en la superficie (001) $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ en función de la cobertura de azufre	66
4.9. Efecto de la cobertura de azufre en la energía de adsorción y coordinación del clorobenceno en la superficie (0 0 1) del $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$	69
4.10. Diagrama energético de las especies involucradas en la reacción de declorinación de clorobenceno en presencia de hidrógeno molecular, para el caso seleccionado a)	84
4.11. Mecanismos de reacción propuestos en la HDC de clorobenceno, sobre la superficie sulfurada del $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (0 0 1)	87
4.12- Interacción columbiana entre el par de electrones libres del cloro del clorobenceno, con carga parcial negativa, δ^- y el hidrógeno del S-H con carga parcial positiva, δ^+ , en la superficie (0 0 1) del $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 0.33 sulfurada	91
4.13. Diagrama energético para el primer paso del mecanismo de HDC del clorobenceno, que lleva a la formación del S-bencenio como producto parcial o intermediario, sobre la superficie $\beta\text{-}$ (0 0 1) Mo_2C sulfurada al 0.33 e hidrogenada (S-H, Mo-H)	93

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Bifenilos policlorados (BPCs)

Los bifenilos policlorados (BPCs) son líquidos aceitosos o sólidos, incoloros a amarillo claro. Ciertos BPCs pueden existir como vapor en el aire. No tienen olor o sabor especial, aunque se ha considerado que tienen olor característico a compuestos clorados como el DDT, y el Gamexane [1-2]. Fueron sintetizados por primera vez en 1881 por SCHMITT-SCHULZ en Alemania y no se conocen fuentes naturales de BPCs. Su producción industrial inicio en 1929, por la empresa Monsanto (USA), motivado por las interesantes propiedades que estos materiales poseen como su resistencia al fuego, su baja volatilidad a temperaturas normales, un punto de ebullición de alta temperatura (+170°C), son altamente aislantes, no conducen la electricidad, son insolubles en agua y son químicamente estables [3]. Éstas y otras características los hacen ideales para su incorporación en la industria eléctrica como así también en una amplia gama de productos industriales y de consumo. Sin embargo son estas mismas cualidades, las que hacen a los BPCs peligrosos para el ambiente, especialmente su resistencia extrema a la ruptura química y biológica, a través de procesos naturales. Irónicamente, su estabilidad química, que ha contribuido a su uso industrial extenso, es también uno de los aspectos más preocupantes desde el punto de vista ambiental. Esta resistencia inusual, más su tendencia a permanecer y acumularse en organismos vivos, genera la presencia de BPCs en el ambiente con propensión a la dispersión, con consecuentes efectos adversos. Los BPCs pueden ingresar en el cuerpo de las especies animales susceptibles y del hombre a través del contacto de la piel, por

la inhalación de vapores o por la ingestión de alimentos que contengan residuos del compuesto. En la actualidad se ha determinado, a partir de estudios con animales sujetos a condiciones de exposición crónica de estos compuestos [4], que los BPCs son cancerígenos y tóxicos.

Durante varias décadas los BPCs fueron usados de manera rutinaria en la fabricación de una amplia variedad de productos comunes como plásticos, adhesivos, pinturas y barnices, pesticidas, papel carbónico “sin carbón”, tintas de imprenta y balastos de luces fluorescentes. Se estima que entre 1929 y 1977 se produjeron 550 millones de Kg de BPCs en los Estados Unidos de América por parte de la empresa Monsanto, que era el único productor en ese país que comercializaba mezclas de BPCs con nombres registrados, entre las que destaca el Aroclor. También a nivel mundial se produjeron otras mezclas registradas de estos productos, tales como clophen, clorextol, fenclor, kaneclor, phenoclor, entre otras [5].

Aunque la producción de estos compuestos ha cesado en casi todo el mundo, éstos persisten en el ambiente. Potenciales fuentes de BPCs existen aún debido a las viejas prácticas de disposición final. Estudios científicos estiman que el 70 % de todos los BPCs fabricados todavía están en uso o en el medio ambiente, a menudo en los vertederos donde gradualmente van contaminando al suelo y a los acuíferos. Es por ello que estos son considerados "contaminantes orgánicos persistentes", es decir que permanecen en el medio ambiente por largos períodos, tal es así que están incluido en la "docena sucia", un listado de los doce contaminantes más persistentes del planeta [6].

Por todo lo expuesto previamente se puede decir que la presencia de los BPCs en el ambiente constituye, un problema latente que hace imperativa la necesidad tanto contar con una adecuada normativa para sus gestiones y disposición final, como de desarrollar y estudiar estrategias que permitan la destrucción segura de estos compuestos. En especial si consideramos que uno de los métodos de destrucción más empleados es la incineración a altas temperaturas que además de ser costosa y emanar CO₂ puede generar compuestos aún más tóxicos como las dioxinas [7].

1.2. Normativa ambiental respecto a los BPCs

El creciente interés de las comunidades por los problemas ambientales, en particular lo concerniente al manejo y disposición de materiales peligrosos, como los BPCs, han motivado para que los países se suscriban a convenios internacionales y desarrollen nuevos instrumentos jurídicos nacionales, para su manejo y disposición segura.

En el proceso de preparación de una legislación para ejercer un control amplio sobre las sustancias químicas, los organismos internacionales han cumplido un importante papel en la investigación y elaboración de documentos que establecen directrices para que los gobiernos de los países del mundo se percaten de la importancia del control de los productos químicos durante todo su ciclo de vida. Estos documentos son suscritos por el país y se convierten en leyes nacionales [8-9]. Algunos convenios y tratados referentes a los BPCs, son:

- *CONVENIO DE DE BASILEA* (22/03/1989)
- *CONVENIO DE ROTTERDAM* (10/09/1998)

- *CONVENIO DE ESTOCOLMO*(28/05/2001)

En vista de que Venezuela está dentro de los países firmantes del convenio de Estocolmo, debe avocarse a resolver la situación de los BPCs en el país a manera de cumplir con lo establecido en el marco legal nacional referente al uso, disposición y tratamiento de los mismos.

Según reportes internos, en Venezuela se cuenta con la existencia de los BPCs de un total aproximado de 8.724,91 TM, que incluyen equipos en uso y desincorporados (transformadores, condensadores y reguladores de distribución, entre otros), aceites y desechos contaminados con BPCs (carcasas de equipos, guantes, bragas, etc) [10].

La distribución que se tiene registrada hasta ahora de los BPCs en los distintos estados del país, refleja que el estado. Bolívar es el más afectado y este hecho es razonable, si se considera que en este estado, se encuentran las principales empresas siderúrgicas, metalúrgicas y los mayores desarrollos hidroeléctricos del país. De hecho se estima que en el estado Bolívar hay alrededor de 5.199,19 TM de BPCs lo que representa el 59,6% [10].

En la República Bolivariana de Venezuela existe un marco jurídico específico para la protección del ambiente y de la salud pública, conformado por leyes y reglamentos adoptados para este fin. Entre estas leyes existen algunas que son específicas para regular las sustancias químicas, las cuales pueden tener aplicación nacional, estatal o local, y otras relacionadas con Bifenilos Policlorados (BPCs), directa o indirectamente.

La Ley 55 sobre Sustancias, Materiales y Desechos Peligrosos, en su Artículo N° 7, prohíbe el uso, importación y distribución de productos orgánicos persistentes, como los BPCs, señalando expresamente que el listado de productos químicos contaminantes orgánicos persistentes, objeto de esta prohibición, queda determinado por la reglamentación técnica y los Convenios Internacionales ratificados por la República, que regulen esta materia.

En ese sentido Venezuela ha ratificado y adoptado un conjunto de Leyes Aprobatorias que guardan relación con la regulación de los BPC, específicamente las Leyes Aprobatorias de la Convención de Estocolmo y del Convenio de Basilea sobre el Control de los Movimientos Transfronterizos de los Desechos Peligrosos y su Eliminación. El incumplimiento de la Ley 55 puede ocasionar una sanción o multa y/o arresto de la persona natural o del representante legal de la persona jurídica responsable. Estas sanciones y multas pueden variar según la actividad desarrollada y las circunstancias en que se produzca el incumplimiento [10].

El conjunto de las Leyes Aprobatorias de los Convenios Internacionales citados, la Ley 55 y el Decreto 2.635 sobre “Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos”, proveen un marco legal general para la gestión de los BPCs, no obstante, no se dispone de una norma específica, ni de una estrategia nacional que establezca en la práctica los lineamientos en cuanto a la gestión progresiva de las existencias de BPC y su eliminación; ni tampoco se promueve el control de los riesgos en el uso de los BPC, así como tampoco establece medidas para el control de la liberación no intencional de este contaminante. Se tiene entonces que la situación reglamentaria nacional no está

debidamente ajustada a los requerimientos y lineamientos del Convenio de Estocolmo [11]. De manera que es necesario como parte del proceso de búsqueda y optimización de metodologías apropiadas para la degradación segura de los BPCs, la profundización de la investigación en la hidrodesclorinación (HDC) catalítica, que constituye una poderosa estrategia para este propósito [12].

1.3. Hidrodesclorinación (HDC)

La hidrodesclorinación (HDC) catalítica se plantea como una alternativa interesante para la degradación de los BPCs, debido a que los compuestos organoclorados son transformados en hidrocarburos y cloruro de hidrógeno, a partir del tratamiento con hidrógeno en presencia de un catalizador, como ocurre con todas las reacciones de hidrotratamiento [13-14]. Numerosos estudios se han realizado sobre la HDC catalítica, sobre diferentes sustratos organoclorados incluyendo los BPCs. Entre los resultados encontrados se destacan el empleo de catalizadores monometálicos como el Pt, Pd y Ni sobre alúmina y carbón activado. Los catalizadores de metales nobles soportados exhiben una mayor actividad en HDC que los catalizadores de níquel soportados, pero presentan el inconveniente que hidrogenan el anillo aromático y son muy costosos. Sin embargo el principal obstáculo que presentan los catalizadores de metales soportados en la HDC es el envenenamiento con HCl, la sinterización del metal y la deposición de carbón [15]. Otros estudios reportan el uso de catalizadores sulfurados del tipo NiMo y CoMo soportados sobre alúmina, esto es catalizadores convencionales de hidrotratamiento, encontrándose una mayor resistencia hacia la desactivación por efecto del HCl en comparación a los catalizadores a base de metales nobles [16-17]. Sin embargo hay

que tener presente que estos catalizadores operan en condiciones exigentes (250° - 350°C y alta presión de hidrógeno).

1.3.1. Planteamientos mecanísticos y cinética de la HDC

En hidrotratamiento la reacción más estudiada es la hidrodesulfuración (HDS) por lo que constituye una referencia para el resto de las reacciones de este género. Es por ello que para reacciones de HDC llevadas a cabo con sistemas catalíticos típicos de HDS, es decir empleando catalizadores sulfurados de Ni (Co) Mo/Alúmina, se espera por analogía que los sitios de reacción sean también las vacancias aniónicas. La Pierre et al encontraron a partir del estudio de la reacción de hidrodeclorinación de clorobenceno y BPCs, que la piridina y el H₂S inhiben la HDC del clorobenceno y de los BPCs, lo que plantea que el clorobenceno se coordina de modo π a los sitios reactivos, las vacancias aniónicas. Esta activación del anillo bencénico lo hace susceptible a un ataque electrofílico por parte de un protón, lo cual conduciría a la formación de un intermediario carbocatiónico deslocalizado conocido como ion arenio, para que luego en un segundo paso, ocurra la salida o remoción del cloro[15]. Un mecanismo análogo fue propuesto por Murena y Schioppa [16], para el estudio cinético del proceso de hidrodesclorinación de los bifenilos policlorados; 2, 4, 4', 6 tetraclorobifenil y 2, 3, 4, 5- tetraclorobifenil utilizando como catalizador el NiMo/ γ Al₂O₃ sulfurado. Los resultados de selectividad en HDC en dicho trabajo indican que la reacción procede por un mecanismo de sustitución aromática electrofílica, ya que de los dos productos posibles del 3, 4, 5-triclorobifenil, el 3,4 diclorobifenilo y el 3,5 diclorobifenilo sólo se obtiene el 3,4 diclorobifenilo. El resultado es explicado a partir de la ocurrencia de un mecanismo de sustitución electrofílica, donde un protón del

medio se enlaza a un carbono del anillo, enlazado con el cloro sujeto a remoción, formando un intermediario, carbocatiónico, un arenio cuya estabilidad es mayor para aquel que conduce a la formación del 3,4 respecto del 3,5 diclorobifenilo, el mecanismo (a), en la figura mostrada 1.1:

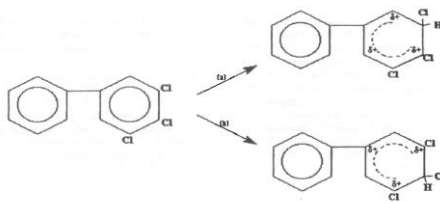


Fig. 1.1.-Intermediarios del ión arenio en la HDC del 3, 4, 5 triclorobifenilo [16].

Estos autores también plantean que la velocidad de la reacción es menor cuando en la adyacencia del carbono donde va a ser sustituido el cloro por hidrógeno, predominan los cloros respecto de los hidrógenos, lo cual relacionan con el efecto inductivo del cloro.

Murena y Gioia [17], posteriormente reportaron la hidrodesclorinación del decaclorobifenil, el más clorado de los bifenilos, utilizando el catalizador NiMo/ γ - Al_2O_3 . El análisis del proceso completo (cloruros orgánicos a inorgánicos) y de la reacciones parciales (decaclorobifenil a nanoclorobifenil a productos) fueron evaluadas. También se observó un incremento apreciable en la velocidad de remoción de cloro al aumentar la temperatura de reacción de 250 a 300°C. Las constantes cinéticas de la reacción de decaclorobifenil a nanoclorobifenil fueron evaluadas y los resultados encontrados indican que, el orden respecto a la velocidad de reacción es $0 < m < p$, y que la velocidad de sustitución de los átomos de cloros en el decaclorobifenil

es mucho mayor, para cloruros en la misma posición, que en clorobifenilos menos clorados. Se han encontrado evidencias de que el número de átomos de cloro juega un papel importante en los valores de las constantes cinéticas, además de otros factores como; la posición de los átomos de cloro en el anillo (*o*, *m* ó *p*) a sustituirse, y la naturaleza del átomo adyacente, si es cloro ó hidrógeno.

Murena y Gioia [18] desarrollaron un estudio cinético sobre la catálisis de clorobenceno utilizando Pd/C como catalizador, cuyos resultados fueron interpretados en función de la ocurrencia de un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood. Ya que se encontró que el hidrógeno se adsorbe de acuerdo a Langmuir; adsorción disociativa que representa la fase que controla la velocidad de reacción superficial, además la adsorción entre el clorobenceno y el hidrógeno, no es competitiva, de manera que estos se adsorben en sitios distintos. Resultados análogos encontraron Janiak y Blazejowski [19], en un trabajo sobre el estudio cinético de la hidrogenólisis de clorobenceno catalizada por Pd /C, donde los autores señalan que en los sitios activos superficiales, debe ocurrir la reacción de desclorinación y por tanto las moléculas de clorobenceno deben ser adsorbidas en esos sitios. Sin embargo se debe tener en cuenta que el Pd adsorbe hidrógeno, por lo que plantean que las moléculas de H₂ difunden en las capas internas del Pd y que este proceso es independiente de la adsorción de clorobenceno en los sitios activos.

1.3.2. Innovaciones en HDC

Los antecedentes mostrados hasta ahora sobre HDC, muestran las bondades que presenta esta metodología en la degradación de los compuestos tóxicos

organoclorados como los BPCs. Sin embargo aun hay mucho por investigar al respecto, para lograr de la optimización de esta reacción, como por ejemplo la comprensión de los mecanismos de reacción así como el desarrollo de sistemas catalíticos termodinámicamente más estables y más activos para la reacción.

En lo concerniente a la comprensión o elucidación de los mecanismos de reacción de la HDC, hoy en día se cuenta con una herramienta muy valiosa, como lo es la simulación molecular la cual mediante métodos clásicos (dinámica molecular) o cuánticos (basados en la teoría funcional de la densidad) es capaz de describir las reacciones químicas que se desarrollan en la superficie del catalizador, y que permiten obtener información sobre aspectos fundamentales de la catálisis como lo constituyen los modos de adsorción de los diferentes sustratos involucrados, o la naturaleza de los sitios reactivos, entre otros.

Con respecto a los sistemas catalíticos sigue marcando la pauta los catalizadores convencionales de hidrotratamiento, que desde su inicio, hace unos 60 años [20], empleó los catalizadores sulfurados de molibdeno, a los que se le han venido haciendo innovaciones como es el caso del empleo de los NiMo y CoMo, que se han desarrollado con el objetos de optimizar la reacción, enfocadas en modificar las propiedades catalíticas del molibdeno. Lo que ha llevado a que en la actualidad se esté considerando como potenciales catalizadores a carburos de molibdeno para estos procesos, tal es el caso Mo_2C , que ha sido estudiado para las reacciones; reformado catalítico, desplazamiento del agua, hidrogenación de CO_2 , isomerización de hidrocarburos, síntesis de amoníaco y alcoholes, e hidrosulfuración, entre otras. [21-23].

1.4. Carburo de Molibdeno

El carburo de molibdeno catalogado como un compuesto intersticial en donde el carbono se encuentra disuelto en la red metálica de un metal de transición. La química de estos compuestos intersticiales es muy similar a la del metal puro y adoptan estructuras cristalinas simples, con los átomos de metal formando una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), hexagonal compacta (hcp) o hexagonal simple (hex) [24-25]. Los elementos no metálicos entran en los sitios intersticiales de mayor disponibilidad dentro de la red de átomos metálicos, como lo son los sitios octaédricos en los arreglos fcc y hcp, y los sitios trigonal prismáticos en los arreglos hexagonales, hex [26-27]. Los átomos de carbono pueden considerarse como átomos aislados puestos en la estructura o armazón de los átomos del metal, sin formar enlaces C-C, ya que la distancia entre ellos es muy grande. Lo que conlleva a que los enlaces que se establezcan sean del tipo metal-metal (M-M) y metal-carbono (M-C). Las propiedades de estos compuestos reflejan su mezcla estructural y combinan tanto características metálicas como cerámicas. Tal y como ocurre en general para los carburos de metales de transición, se caracterizan por poseer propiedades electrónicas análogas a las de los metales nobles tales como el platino y el paladio y además poseen propiedades físicas y mecánicas similares a las de los compuestos cerámicos.

En el empleo de carburos de molibdeno en catálisis se destaca aquellos que poseen estequiometría Mo_2C [21-23]. Sin embargo se debe tener presente que existen dos fases cristalinas para el Mo_2C , la ortorrómbica (alfa) y hexagonal (beta), y su distinción a partir del empleo de difracción de rayos X es prácticamente imposible, debido a que los picos asociados a cada una de las fases tienen un patrón de difracción

muy similar. De hecho inicialmente se consideró que el Mo_2C , presentaba una sola estructura, la hexagonal (Kempter 1960) [28], por lo que fue necesario el uso de la técnica de difracción de neutrones para conocer que el compuesto puede cristalizar tanto de manera hexagonal como ortorrómbica (Parthé 1962) [29]. Estudios posteriores de difracción de neutrones de estos materiales, a altas temperaturas *in situ*, mostró la transformación desde la estructura ortorrómbica a la hexagonal en un rango de temperatura de 1100-1400°C (Epicer et. Al. 1988) [30].

Las dificultades en la identificación de estas fases del Mo_2C , ha ocasionado una cierta

Esta confusión en la literatura, concerniente a la identificación de esas dos fases ha hecho que al realizar modelos teóricos, se modelen ambas fases [31] y al realizar experimentación se acuda al método de síntesis como elemento importante en la identificación de la fase [24-27].

1.5. Carburos utilizados en HDC

El éxito que se ha tenido al emplear el carburo de molibdeno en diversidad de reacciones catalíticas, llevó a que este material fuese empleado en la HDC de compuestos organoclorados, es así como Oxeley y colaboradores [32] realizaron la HDC de 4, 4'- diclorobifenilo usando Mo_2C y W_2C a temperaturas de 200 y 250 °C, encontrando que después de 24h la concentración de BPCs fue reducida a menos de 2ppb, con el bifenilo como principal producto. Los resultados de DRX mostraron que las fases cristalinas de los catalizadores usados no cambian luego de 100h de reacción a 300°C. Sin embargo, basados en los análisis de XPS post-reacción, se encontró que

hubo un sustancial cambio en la composición y en la estructura superficial del catalizador, lo cual se evidenció por el decrecimiento en los picos asociados al carbono carbídico, como así también al aumento de la señal C-O/C-Cl asociada con el incremento de estos tipos de carbón. Y al desplazamiento de los dobletes de Mo ($3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$) y W ($4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$) hacia estados de oxidación mayores, como resultado de la presencia del cloro quimisorbido. De la misma manera, el hecho que no haya ocurrido un incremento de los depósitos de carbón polimérico, luego de la reacción, permitió considerar que la coquificación fue una causa menor de desactivación.

Consuegra y colaboradores [33] realizaron la HDC de clorobenzenos sobre MoO_3 y MoC_{1-x} másicos y soportados en SiO_2 y los compararon con Ni/SiO_2 . La HDC de clorobenceno sobre los catalizadores, produjo benceno y HCl como únicos productos y no se evidenció la reducción del anillo. El carburo soportado tuvo mayor actividad que el másico y el óxido soportado, y fue muy cercana a la obtenida para él Ni/SiO_2 que mostró preferencia a la hidrodeshlorinación total. A mayores tiempos de reacción el carburo de molibdeno mostró una mayor estabilidad, incluso que el catalizador estándar, manteniendo actividades similares a las obtenidas luego de la regeneración reductiva. La caracterización post-reacción mostró que el MoC_{1-x} no presentó un cambio apreciable de su área específica, lo cual se atribuyó a una aparente rugosidad en la superficie, generada posiblemente por la interacción del cloro con ésta. Los perfiles de DRX no mostraron cambios apreciables, confirmando que no hubo ningún tipo de transformación de fase que condujera a la pérdida de actividad catalítica. Sin embargo, el perfil de consumo de hidrógeno en los catalizadores, posterior a la reacción de HDC, mostró una disminución en la señal de desorción de hidrógeno, lo

cual se le atribuyó a la alteración de la dinámica adsorción/ desorción de H_2 por especies cloradas en la superficie. Los TGA de los carburos empleados resultaron en 3% de pérdida de peso no observada en la muestra fresca y la cual fue atribuida a la remoción de depósitos de coque.

Por su parte Del Toro, Minichini, Betancourt, y Brito, [34] reportaron la HDC de bifenilos policlorados sobre carburos y nitruros de molibdeno másico, encontrando una mayor actividad catalítica para ambos catalizadores respecto al catalizador convencional de hidrotratamiento, NiMoS/alúmina. Este incremento en la actividad se le atribuyó a la presencia, de hidrógeno Spillover, el cual favorece la ruptura del enlace C-Cl por hidrogenólisis. Recientemente Jujuri, Cárdenas-Lizana y Keane [35] examinaron la influencia del método de síntesis de los carburos de molibdeno: 1) carburación en un sólo paso (directa) y 2) carburación en dos pasos (nitruración-carburación y reducción-carburización), sobre la fase cristalográfica y la respuesta catalítica en la HDC de 1,3-diclorobenceno (1,3-DCB). Encontraron que la actividad de estos compuestos para la HDC es sensible al método de preparación y por ende a la fase cristalina del carburo. La preparación en dos pasos, nitración-carburización que en principio lleva a la obtención de fases cristalinas mixtas, hcp y fcc, es la que mostró mejor actividad catalítica, respecto a las fases puras, y comparable a su vez con el estándar Ni/SiO₂.

1.6. Sulfuración de carburos de Mo en hidrotratamiento

Se ha reportado que los carburos de molibdeno se sulfuran al ser sometidos a reacciones de HDS [36-38]. Entre los resultados más destacados que avalan el

planteamiento se tiene que el estudio de adsorción de CO de muestras de carburo de molibdeno empleados en HDS, muestra en sus espectros de infrarrojo realizados mediante Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT), una señal en 2094cm^{-1} indicativa de la parcial sulfuración de la superficie. Por otro lado también ha sido reportado, a partir de estudios teóricos basados en DFT y mediante la simulación de reacciones de HDS sobre carburos, la formación de nano-partículas con azufre incorporado, que resultaron tener mayor actividad catalítica respecto a las nano- partículas de carburo sin incorporación de azufre [39]. Otros autores [40-42] además de demostrar la sulfuración parcial de la superficie de catalizadores en base a carburos de molibdeno cuando son empleados en reacciones de HDS de manera cualitativa, lo han hecho de manera cuantitativa. Tal es el caso de Liu y colaboradores, [40] quienes en una investigación teórico-experimental sobre reacciones de HDS, encontraron que el carburo de molibdeno reacciona con el azufre y sus compuestos siguiendo un proceso exotérmico hasta la formación de la monocapa. Estos mismos autores también realizaron la simulación molecular de la desorción de azufre superficial mediante la adición de H_2 , para elaborar diagramas de energía potencial para cada paso de la reacción, incluyendo intermediarios de adsorción, disociación y migración del H_2 hasta los átomos de azufre a manera de formar H_2S . Esta simulación la realizaron sobre una superficie modelo de carburo de molibdeno con un factor de 0,25 de cobertura en azufre con respecto a la monocapa, y encontraron que el proceso de remoción de azufre, no está favorecido energéticamente, con una barrera de activación de 3.66 eV. Además experimentalmente estos autores encontraron mediante el seguimiento de la señal 2p del azufre por XPS, que en superficies de carburos de molibdeno expuestas a saturación total de tiofeno a 300°K , la posterior

remoción del azufre incorporado a la superficie sólo es posible en un 89 % a 650° K y a 500 torr de H₂. De manera que aún en condiciones severas de temperatura y presión de hidrógeno, se mantiene un recubrimiento de 0.11 de monocapa de azufre. Por lo que se podrá establecer que una vez expuestas las superficies de estos materiales a un proceso de sulfuración, aún en condiciones de hidrotratamiento severo, las mismas mantendrán un mínimo de 0.11 de cobertura de azufre respecto a la monocapa. Por su parte Sajkowski y Oyama [41] reportaron coberturas de azufre de aproximadamente 0.40 a partir del análisis por XPS de muestras post-reacción para la HDS sobre carburo de molibdeno. Mientras que Nagai, Tomiaga, Abe y Omi [42] reportaron coberturas de 0.34 de azufre respecto a la monocapa, a partir de resultados XPS de carburos de molibdeno soportados sobre alúmina, evaluados a 0.167 h una vez iniciada la reacción HDS.

Por su parte Puello-Polo y colaboradores en un trabajo sobre el efecto de la presulfuración de carburos bimetálicos de molibdeno, el Mo-Ni y el Mo-Co, soportados sobre carbón activado, en la HDS de tiofeno [43]. Encontraron que en esta reacción, los carburos bimetálicos se sulfuran, a partir del estudio de XPS y análisis elemental del catalizador postreacción. En este trabajo los autores también encontraron que los catalizadores previamente sulfurados son los que mostraron una actividad catalítica mayor.

Estos resultados conducen a considerar que el carburo de molibdeno se estabiliza con la sulfuración, pues aun en condiciones de reacción altamente hidrogenantes, permanece un porcentaje importante de azufre en la superficie de estos carburos,

sugiriendo además que estos materiales muestran una mayor actividad catalítica cuando son pre-sulfurados.

1.7. Adsorción y disociación de H_2 en reacciones de hidrotratamiento desarrolladas en catalizadores de MoS_2 y Mo_2C sulfurado

El estudio de los procesos involucrados en la adsorción y disociación de hidrogeno superficial, es fundamental en la comprensión del los mecanismos de reacción relacionados con el hidrotratamiento y por ende de los procesos involucrados en la hidrodeclorinación catalítica, HDC.

Durante décadas se han hecho grandes esfuerzos por comprender cuales son los sitios activos en las reacciones de hidrotratamiento, en particular en el caso del catalizador de MoS_2 . La presencia de hidrógeno sobre la superficie del catalizador es crucial para la actividad catalítica y en tal sentido se ha establecido que la presencia de grupos SH es determinante, no sólo para la hidrogenólisis de compuestos sulfurados, sino también para remover azufres superficiales y con ello generar los sitios de coordinación insaturada, los cuales han sido identificados como los sitios catalíticamente activos para este tipo de reacción.

Cabe destacar que si bien en la actualidad se ha avanzado sobre este aspecto de la reacción, aun falta mucho por indagar sobre la importancia de la presencia de hidrógeno en el mecanismo de la reacción. Sin embargo se ha verificado que sobre catalizadores a base de MoS_2 se consumen grandes cantidades de hidrógeno, lo cual es indicativo de que este se adsorbe y se disocia en la superficie, aunque los mecanismos por los cuales transcurran estos procesos todavía no están claros [44]. Se ha planteado

que la disociación puede ocurrir heterolíticamente sobre un azufre y un sitio coordinativamente insaturado (las vacancias de azufre) cercano a este azufre, para formar los grupos Mo-H y Mo-SH y homolíticamente sobre grupos disulfuros para formar dos grupos S-H. La espectroscopía RAMAN y la fotoelectrónica de rayos X, han detectado la existencia tanto de grupos disulfuros, como de grupos S-H [44]. También por infrarrojo los grupos S-H se han monitoreado, pero la presencia de especies Mo-H no se ha podido determinar por esta técnica. Además la presencia de grupos S-H, se ha podido constatar por otros métodos de caracterización, en cambio no se ha podido determinar la presencia de grupos Mo-H [45].

Por su parte la realización de estudios teóricos y teóricos-experimentales, relacionados con la disociación de hidrógeno en superficies de MoS₂ han contribuido a la comprensión de este proceso. Tal es el caso de la investigación realizada por Hensen y colaboradores [46], quienes plantean que la disociación de hidrógeno en catalizadores a base de sulfuro de molibdeno es heterolítica. Mientras que Cristol y colaboradores [47] a partir de un estudio teórico-experimental realizado empleando un modelo periódico de MoS₂ y utilizando la teoría funcional de la densidad, encontraron que la disociación de hidrógeno no es un proceso favorecido, sin embargo la configuración heterolítica es la más viable. Por su parte Bollinger y su grupo [48] estudiando la estructura electrónica y la adsorción de hidrógeno sobre los bordes de S y Mo, en un modelo de MoS₂ de nanopartículas, encontraron que la adsorción y disociación de hidrógeno sobre el borde de S lleva a la formación de dos grupos S-H mientras que sobre el borde de Mo puede ocurrir la disociación heterolítica, cuando tiene un 50% de cobertura de S. Wen y colaboradores realizaron un estudio DFT sobre

la adsorción de hidrógeno en un cluster de sulfuro de molibdeno; $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ que tiene un tamaño de 15 a 20 Å, el cual es cercano al de los catalizadores reales, encontrando que el hidrógeno se disocia favorablemente y que esto ocurre heterolíticamente en la zona de intersección de los bordes Mo-S y homolíticamente tanto en el borde de S como en el de Mo, siendo sobre éste último donde la disociación es energéticamente favorable[49]. En este estudio adicionalmente se encontró que las especies de hidrógeno disociado y activado deben tener una gran movilidad puesto que la barrera de activación encontrada para el proceso de difusión es baja.

1.7.1.-Activación por sulfuración de carburos de Mo en HDC

Del Toro y colaboradores [50] comprobaron experimentalmente, los beneficios de la activación del catalizador mediante la presulfuración del mismo para la reacción de HDC de BPCs. Ellos encontraron un aumento de 40% en la actividad catalítica, medida en % de conversión de cloro, para la HDC de BPCs, utilizando catalizadores másicos en base a carburos de molibdeno cuando estos son sometidos previamente a un tratamiento sulfurante (activación).

La hipótesis más aceptada respecto al aumento de la actividad catalítica en HDC de los carburos de molibdeno cuando éstos son sometidos a un pretratamiento sulfurante, es que la incorporación de azufre a la superficie promueve la disociación de hidrógeno de manera heterolítica, de forma análoga a lo que ocurre en el MoS_2 , que implica la presencia de sitios Mo-S y esta forma de disociación del hidrógeno al ser más efectiva es la responsable del aumento de la actividad catalítica en reacciones de hidrotratamiento [20 y 51]. Pero por otra parte también es conocido que los carburos

de molibdeno, de por sí, son considerados materiales con un alto poder hidrogenante [20]. Con lo que cabría preguntarse si la sulfuración, a través del mecanismo señalado, pudiera mejorar la capacidad hidrogenante de estos materiales o más bien la mejora en actividad catalítica con la sulfuración en reacciones de HDS de estos materiales devenga de la participación de los azufres incorporados en la adsorción, activación o desorción con los substratos clorados.

Esperamos que el desarrollo de la presente tesis aporte información que permita acercarse a la comprensión de las interrogantes planteadas.

1.8. Simulación molecular de reacciones catalíticas

La simulación teórica de procesos químicos sobre superficies se plantea como una alternativa para obtener información que no es fácilmente accesible a través de técnicas experimentales. El desarrollo de computadores más poderosos y veloces así como de códigos computacionales más eficientes, han convertido a la química computacional en una herramienta realmente atractiva para el estudio de superficies y de procesos catalíticos heterogéneos, ya que permiten la comprensión de los procesos catalíticos a nivel atómico y molecular, lo que es fundamental en la elucidación de los mecanismos de reacción superficiales, que involucran aspectos como la naturaleza del enlace adsorbato-superficie, propiedades importantes como posiciones de adsorción del adsorbato, superficies de energía potencial, frecuencias de vibración, caminos de reacción (mediante la búsqueda de estados de transición), barreras energéticas,

energía de adsorción y otras propiedades interesantes con una exactitud comparable a la de los métodos experimentales más sofisticados [52-55].

Estas simulaciones se pueden realizar mediante métodos basados en la mecánica cuántica o en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Sin embargo se ha visto que los métodos DFT son más adecuados para estos cálculos que involucran sistemas con muchos átomos, superficies y adsorbatos ya que proporcionan resultados confiables en menor tiempo y con menor costo computacional, respecto a otros métodos basados en la mecánica cuántica [55]. También se ha visto que para modelar la superficie del catalizador es adecuado, el uso de modelos periódicos de superficie, ya que se ajusta a las interrogantes más demandadas en la comprensión de los procesos catalíticos, en relación al empleo de un agregado metálico tipo clúster [56].

1.9. Objetivos

1.9.1. Objetivo General

Estudiar la reacción de hidrodesclorinación (HDC) Catalítica de Bifenilos Policlorados, mediante su simulación molecular y empleando clorobenceno como sustrato modelo, en modelos periódicos de superficies de carburos de molibdeno sulfurados y sin sulfurar, utilizando programas de cálculos basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT).

1.9.2. Objetivos Específicos

- 1.9.2.1. Construir modelos de cristales de carburos de molibdeno de estequiometría Mo_2C , tanto ortorrómbicos y hexagonales, a partir de los datos cristalográficos, para luego generar las superficies haciendo los cortes según los índices de Miller; (001), (100) y (021) para seleccionar las más estables.
- 1.9.2.2. Construir celdas de modelos periódicos con las superficies seleccionadas para luego sulfurarlas.
- 1.9.2.3. Realizar un estudio sobre la adsorción y disociación de hidrógeno, además de la adsorción de clorobenceno, en las superficies modeladas.
- 1.9.2.4. Modelar la reacción de degradación por hidrodeclorinación catalítica del clorobenceno, mediante la búsqueda de los estados de transición, en por lo menos una de las superficies modeladas.

2. FUNDAMENTOS DE LOS CÁLCULOS MOLECULARES

Como se mencionó en la introducción la simulación molecular de reacciones en superficies es una combinación de métodos teóricos que permiten investigar la estructura y la reactividad de compuestos (adsorbato) en un modelo de superficie (sustrato o sólido) con la intención de proveer un conocimiento a nivel atómico-molecular de diversas etapas de la reacción que no pueden ser observados mediante técnicas experimentales y que resultan esenciales para una comprensión profunda del tema en cuestión. Estas se pueden realizar mediante diferentes métodos de cálculo como por ejemplo los basados en la Mecánica Cuántica o en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

2.1.-Mecánica cuántica

Está basada en la resolución de la ecuación de Schrödinger incluyendo todos los núcleos y electrones en un sistema considerado [57]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j}{|r_i - r_j|} \quad (2.2)$$

Donde $\hat{H}$ es el operador de Hamilton, Ψ es la función de onda, $\mathbf{r}$ denota las posiciones espaciales, Z es la carga de las partículas en nuestro sistema y E es la energía del estado fundamental o de un estado excitado. La función de onda proporciona un gran número de propiedades del sistema.

La solución analítica exacta de esta ecuación es desconocida incluso para átomos o moléculas muy sencillas con lo que es necesario recurrir a métodos aproximados. A pesar

de ello, existen actualmente métodos capaces de obtener resultados satisfactorios. Y que nos permiten obtener información que no es fácilmente accesible a partir de métodos experimentales.

En la resolución de la ecuación de Schrödinger se realiza una primera aproximación, llamada la aproximación de Born-Oppenheimer [57]. Esta aproximación supone que debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, el movimiento de los núcleos y los electrones puede considerarse de forma independiente y que los núcleos no se desplazarán en relación a los electrones. Esta aproximación simplifica los cálculos teóricos al permitir la separación de variables, fijando la posición de los núcleos y resolver únicamente la ecuación electrónica. La ecuación electrónica describe el movimiento de los electrones dentro del campo de los núcleos fijos. Por tanto, la energía electrónica es función de la posición de los núcleos. La representación de la energía electrónica en función de la posición de los núcleos es una superficie de energía potencial. Se denomina de esta forma porque los núcleos, a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer, se mueven según la superficie de energía potencial obtenida resolviendo la parte electrónica.

El método Hartree-Fock [57] es uno de los métodos aproximados más sencillos para resolver el problema del hamiltoniano con varios electrones y ha sido la base para el desarrollo de otros métodos ab-initio más eficaces. La función de onda en este método se describe como un determinante de Slater de N spin-orbitales:

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi_1(X_1) & \psi_1(X_2) & \cdots & \psi_1(X_N) \\ \psi_2(X_1) & \psi_2(X_2) & \cdots & \psi_2(X_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(X_1) & \psi_N(X_2) & \cdots & \psi_N(X_N) \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

donde X incluye las coordenadas espaciales y de *spin*. De esta forma se consigue que la función de onda sea antisimétrica respecto al intercambio de electrones para cumplir el principio de exclusión de Pauli. En el método Hartree-Fock, los orbitales de *spin* describen el movimiento de cada electrón dentro del campo producido por los núcleos y los restantes $n-1$ electrones. Los orbitales de *spin* son descritos como una combinación lineal de las funciones base conocidas, ϕ :

$$\psi_i = \sum_k^N c_{ik} \phi_k \quad (2.4)$$

De esta forma el problema se reduce a un problema de álgebra lineal donde los coeficientes c_{ik} son obtenidos mediante métodos iterativos a partir de las ecuaciones de Hartree-Fock y teniendo en cuenta el principio variacional para el estado fundamental. El método Hartree-Fock es insuficiente debido a que utilizando un único determinante para la descripción de la función de onda no se describe correctamente la correlación electrónica. El único caso donde un único determinante es suficiente para describir de forma exacta la función de onda es para un sistema donde no existe interacción electrón-electrón. Existen dos estrategias diferentes para solucionar el problema de la correlación electrónica: utilizar la teoría perturbacional o añadir más determinantes de Slater a partir del método de interacción de configuraciones (HF-CI) [57].

La limitación de los métodos ab-initio es que necesitan de un alto costo computacional para poder ser aplicados a sistemas más complejos. El costo computacional en estos métodos crece exponencialmente con el número de electrones (N) en el sistema. Entre los distintos métodos aproximados puede observarse que a mayor exactitud, el costo

computacional crece más rápidamente con el número de electrones. Por ejemplo para el método HF-CI [57] el costo computacional aumenta con N^7 o N^8 .

Cabe destacar que posteriormente aparecieron una serie de métodos denominados post-HF que mejoraron los resultados al introducir la correlación electrónica. Algunos de estos métodos son el MP (*Møller- Plesset*), CaSSCF (*complete active space self-consistent field*), CCSD (T) (*coupled cluster*) CASPT'' (*complete active space perturbación theory*), entre otros. El inconveniente que presentan estos métodos de cálculo es que aumentan considerablemente el tiempo de cálculo haciendo viables únicamente estudios sobre sistemas con un número de átomos relativamente reducidos (20-30 átomos) [57].

El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) creó una alternativa a estos métodos debido a que el coste computacional de los métodos basados en DFT escala con N^3 . Además, los métodos basados en DFT introducen una parte importante de la correlación electrónica obteniendo de esta forma resultados satisfactorios. Estos dos motivos han producido que, en los últimos años, los métodos basados en DFT sean los más utilizados en la química computacional.

Todos los resultados teóricos mostrados en esta tesis han sido obtenidos a partir de métodos DFT.

2.2.- Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad es una teoría exacta basada en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn [58]. El primer teorema establece que todas las propiedades del sistema en el estado fundamental pueden ser descritas a partir de la densidad electrónica. De esta forma la energía del estado fundamental puede escribirse como un

funcional de la densidad electrónica del estado fundamental. El problema se simplifica debido a que remplazamos el problema de buscar la función de onda que depende de $3N$ variables por el de buscar la densidad electrónica que depende únicamente de las tres coordenadas espaciales. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que existe un principio variacional para la energía en función de la densidad electrónica. Es decir, si n' no es la densidad del estado fundamental, n_0 , entonces: $E(n') > E(n_0)$. De esta forma, el estado fundamental puede encontrarse minimizando el funcional $E(n)$ respecto a la densidad electrónica teniendo en cuenta la restricción de que la integración de la densidad electrónica en todo el espacio debe ser igual al número total de electrones en el sistema.

La energía electrónica puede escribirse en función de la densidad electrónica de esta forma [59]:

$$E[n(r)] = Ts[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] + \int n(r)V_{ext}(r)dr \quad (2.5)$$

donde el primer término $Ts[n(r)]$ es la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción entre ellos con densidad $n(r)$. El segundo término describe la repulsión electrón-electrón y el cuarto término describe la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y la repulsión entre pares de núcleos. El término $E_{xc}[n(r)]$ incluye el resto de las interacciones electrón-electrón y se denomina término de correlación-intercambio. Desafortunadamente la forma exacta de este último término no es conocida y solo ha podido ser determinada para unos pocos sistemas simples. La calidad del cálculo DFT está limitada a la aproximación del funcional de correlación-intercambio y ello ha producido un gran esfuerzo en desarrollar aproximaciones a este término. Una forma común de aproximar este término es la aproximación LDA (“*Local Density Approximation*”). La

aproximación LDA parte de que si la densidad electrónica varía lentamente, el término de correlación e intercambio puede ser remplazado por el de un gas de electrones homogéneo. La densidad electrónica en un gas de electrones homogéneo es constante en todo el espacio.

La aproximación LDA predice satisfactoriamente algunas propiedades físicas como geometrías, frecuencias vibracionales y densidades de carga pero sobreestima propiedades como energías de enlace y barreras energéticas. A pesar de la simplicidad de sus asunciones, los métodos LDA producen resultados con una exactitud comparable a los métodos HF. Existen otras aproximaciones para mejorar los resultados LDA como la aproximación GGA (“*Generalised Gradient Approximation*”) [60, 61]. En esta aproximación se considera un gas de electrones no uniforme. El término de correlación-intercambio en esta aproximación depende no sólo de la densidad electrónica sino también del gradiente de la densidad. Existen diferentes funcionales basados en esta aproximación como el propuesto por Perdew y Wang (PW91) [62] o el propuesto por Lee, Yang y Parr (LYP) [63]. Otra alternativa es utilizar métodos híbridos. Estos métodos se justifican a partir de la conexión adiabática [64] e introducen la parte del intercambio exacto.

Existen diferentes funcionales híbridos como el método B3LYP o el método B3PW91 [65].

2.3.-Modelaje de Superficies

Las superficies de los sólidos se pueden representar empleando un modelo de *cluster* o un modelo periódico. En el modelo de *cluster*, una porción de la superficie se simula mediante un agrupamiento o *cluster* de átomos, la ventaja de este modelo es que muchas propiedades de la adsorción como geometrías, frecuencias de vibración y la

naturaleza del enlace pueden ser bien descritas con un número pequeño de átomos. El inconveniente es que otras propiedades, como la energía de adsorción, son más dependientes del tamaño del *cluster*. El modelo periódico simula la superficie a partir de una celda unidad de varios átomos aplicando la simetría translacional, lo cual le facilita el estudio de fases ordenadas, bandas y densidad de estados, puesto que la ecuación de Schrödinger se tiene que resolver sólo para los átomos de la celda unidad, bajo la condición que la función de onda (o la densidad electrónica) en un determinado punto no se afecta al aplicar el operador de traslación [57]. La limitación del modelo periódico ocurre cuando queremos estudiar sistemas con celdas unidades grandes, por ejemplo, en estudios de bajo recubrimiento. Por su parte el modelo de *cluster* fue muy utilizado en décadas pasadas debido a que existían pocos códigos potentes que incorporasen el uso de la simetría translacional y debido a que el poder computacional entonces, únicamente permitía modelar un número pequeño de átomos. Actualmente, el uso del modelo de periódico esta imponiéndose sobre el uso de modelos de *cluster*, aunque todavía se utiliza el modelo de *cluster* cuando las propiedades que se quieren estudiar son muy locales, como por ejemplo en zeolitas.

2.4.-Sólidos Cristalinos

Por otra parte debemos tener presente que los sólidos cristalinos adoptan una estructura ordenada y periódica a 0 K. La porción que al repetirla permite reproducción de la totalidad del sólido, se denomina celda unidad del sólido. El patrón periódico se llama red cristalina o de Bravais. Las celdas unitarias más comunes son las siguientes; cúbica, cúbica centrada en el cuerpo (*body centered cubic-bcc*), cúbica centrada en las caras (*face centered cubic-fcc*) y hexagonal (*hexagonal closed packed- hcp*). Las celdas tipo *fcc* y *hcp*

se diferencian en que el apilamiento del *hcp* es de tipo ABA y el del *fcc* es del tipo ABC, tal como puede apreciarse en la figura 2.1. También se encuentran las celdas ortorrómbicas.

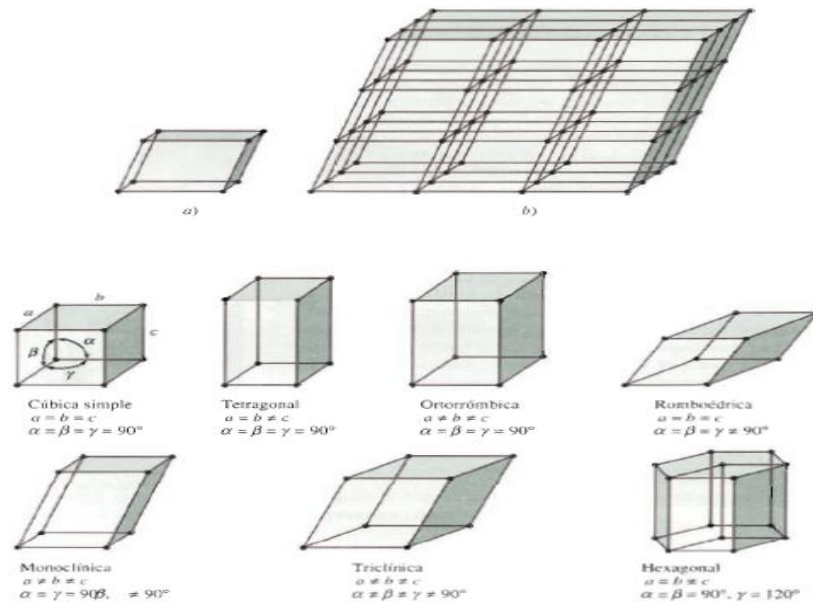


Fig. 2.1.- Redes cristalinas de de Bravais [56].

Para describir la celda unidad de un sólido hace falta una función de onda que cumpla con las condiciones de periodicidad. Así al trasladar un punto $\mathbf{r}$ a un punto equivalente $\mathbf{r}+\mathbf{R}$ de una celda replicada al aplicar el operador translación $\hat{T}$ tendríamos la misma expresión de la función de onda salvo por un cambio de fase:

$$\hat{T} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

De manera que el valor de la función de onda de un punto no se debe ver afectado al ser trasladada a un punto equivalente en una celda replicada por lo que sus propiedades son periódicas. El responsable de que esto sea así es el potencial externo, $V(\mathbf{r})$, que es el que presenta periodicidad y determina la densidad electrónica dentro de la celda unidad y a la larga, de toda la estructura electrónica.

2.4.1.-El teorema de Bloch

El teorema de Bloch postula que en un sistema periódico cada función de onda electrónica se puede expresar como producto de dos funciones, una con la periodicidad intrínseca de la celda, y otra que resulta ser una onda plana (Ec 2.7).

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} v_i(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

La primera parte es una onda plana con vector de onda $\mathbf{k}$, y $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ es la función periódica que se puede expandir como combinación lineal de ondas planas a su vez, pero cuyos vectores de onda $\mathbf{G}$ son recíprocos a los vectores de la red directa $\mathbf{a}$.

$$v_i = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} ; \quad \mathbf{G}\cdot\mathbf{a}_i = 2\pi m \quad \forall m \in \mathbf{Z} \quad (2.8)$$

Combinando las ecuaciones 2.7 y 2.8 obtenemos una expresión donde la función de onda se escribe como una suma de ondas planas.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.9)$$

De esta manera se ve la utilidad de representar las funciones de onda del sistema real como una de ondas planas del espacio recíproco. Cada onda plana viene caracterizada por una energía cinética concreta $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \hbar^2/2m$. Por lo que se puede aumentar la base de ondas planas definiendo un límite para su energía cinética, y teniendo así una base finita de funciones de base. Es usual aumentar la base hasta observar convergencia en un observable sensible, como es la energía [57].

El valor de la energía y de la función de onda depende del valor del punto $\mathbf{k}$ en el espacio recíproco donde es calculada. La energía del sistema periódico se calcula como promedio de la energía de todos los puntos $\mathbf{k}$. La densidad electrónica es obtenida integrando en toda la zona de Brillouin y sumando para todas las bandas llenas. En la zona de Brillouin hay infinitos puntos $\mathbf{k}$ pero en la práctica, la función de onda se calcula en un número finito de puntos $\mathbf{k}$. Para obtener un

valor adecuado de la energía es necesario calcular la función de onda en una densidad suficiente de puntos **k**. Es necesario, por tanto, comprobar que el valor de la energía ha convergido con el número de puntos **k** [52].

2.4.2.-Índice de Miller

Para identificar los diferentes planos y direcciones en un cristal se usan los índices de Miller; (hkl) para planos y [hkl] para direcciones. La orientación de una superficie de un cristal plano se puede definir considerando como el plano corta a los ejes cristalográficos principales del sólido. La definición de estos planos o superficies es fundamental considerando que muchas de las propiedades de los materiales cristalinos dependen del plano o dirección que se considere.

La aplicación de un conjunto de reglas conduce a la asignación de los índices de Miller (hkl); un conjunto de números que cuantifican los cortes y que sólo puede usarse para identificar un plano o una superficie del cristal.

Las superficies que expone el cristal como es de esperarse dependen de su estabilidad, y por lo general son superficies de bajo índice de Miller las más estables. En este trabajo se seleccionaron superficies de bajo índice de Miller del Mo₂C, (001) y (100) para la hexagonal y la (001), (100) y (021) para la ortorrómbica, siguiendo criterios expuestos en la sección de metodología.

2.4.3.- Modelos de Superficies

Las superficies de los sólidos suelen estudiarse mediante un modelo llamado *Slab*, que deviene del inglés y que se refiere al corte del material de cierto grosor. El modelo de slab se construye a partir de la celda unidad y en la dirección perpendicular al plano de corte seleccionado se hace crecer la celda para generar un vacío que separe a la superficie de su vecino periódico en

esta dirección. Este vacío tiene que ser suficientemente grande para evitar interacciones entre un slab y su réplica en la dirección del vacío. Por lo general los metales y sólidos covalentes necesitan menos vacío, y los compuestos iónicos más, debido a que sus interacciones pueden ser importantes a distancias intermedias. Un vacío de 15 Å es un valor razonable para cualquier sistema [56].

El modelo de slab implica tener una serie de capas atómicas suficientes como para que se tenga, por un lado, una correcta descripción de las propiedades electrónicas de la superficie, así como del bulk [56].

Los modelos de slab pueden ser simétricos o no simétricos. Un slab simétrico es aquel en el que ambos lados del slab exponen superficies idénticas. Un slab no simétrico las superficies expuestas son diferentes. Es común que para ambos tipos de slabs, se fijen las coordenadas de los átomos que representan al bulk del cristal y se dejan libres las de aquellos que representan a la superficie.

2.4.3.1.-Superficies y energías de adsorción

El cálculo de la energía de enlace o energía de adsorción del adsorbato con la superficie es fundamental en catálisis y ciencia de superficies. Este valor nos da idea de la estabilidad del adsorbato sobre la superficie. Puede ser calculado a partir de experimentos calorimétricos o estimado a partir de experimentos de desorción térmica. La energía de enlace se calcula a partir de los métodos teóricos de la siguiente forma:

$$E_{\text{ads-sustratos}} = E_{\text{sistema completo}} - E_{\text{sustrato}} - E_{\text{adsorbato}} \quad (2.10)$$

Donde; $E_{\text{ads-sustratos}}$ corresponde a la energía de adsorción de la especie química en estudio sobre la superficie, $E_{\text{sistema completo}}$ corresponde a la energía del sistema; superficie + sustrato adsorbido, E_{sustrato} corresponde a la energía de la superficie en su conformación más estable y $E_{\text{adsorbato}}$ corresponde a la energía del adsorbato en su conformación más estable. La energía de adsorción suele verse muy afectada por el nivel de exactitud del cálculo, es decir, necesita de una buena descripción de la correlación electrónica. Por otro lado, es muy dependiente del modelo utilizado para representar la superficie [56].

2.4.3.2.-Superficies y enlace químico

Una de las primeras herramientas teóricas desarrolladas para la caracterización del enlace adsorbato-superficie fue el análisis de las interacciones entre diferentes orbitales. La interacción más importante involucra orbitales ocupados por un lado y desocupados por otro. Conforme a su energía y simetría puede ocurrir una transferencia electrónica o un enlace dativo desde el adsorbato hacia la superficie o viceversa. Una interacción que involucra dos orbitales ocupados es puramente repulsiva y es conocida como repulsión de Pauli o estérica. Esta interacción que ha sido subestimada en la interpretación del enlace con la superficie implica una redistribución de los niveles energía de los orbitales. Y la interacción entre 2 orbitales vacíos puede inducir el descenso de los dos niveles que interaccionan por debajo del nivel de Fermi con cambios en la estructura electrónica de la superficie. A manera de cuantificar las diferentes interacciones en el enlace a la superficie se pueden emplear técnicas basadas en la descomposición de la densidad electrónica como el análisis de población de Mulliken [66] y de Hirshfeld [67].

2.5.- Potencial electrostático

La naturaleza de los sitios activos puede ser explorada usando el potencial electrostático, $V(\mathbf{r})$, que permite determinar directamente donde están localizados los sitios donde dominan los

electrones y los sitios donde dominan los núcleos, bien sea en una molécula o cristal [68-77]. $V(\mathbf{r})$ en el punto $\mathbf{r}$ generado por una molécula o el cristal está dado por,

$$V(\mathbf{r}) = V_N(\mathbf{r}) + V_E(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

donde los dos términos $V_N(\mathbf{r})$ y $V_E(\mathbf{r})$ representan las contribuciones nucleares y electrónicas, respectivamente al potencial electrostático total. El signo de $V(\mathbf{r})$ en un punto dado indica si son dominantes los efectos nucleares (positivos) o electrónicos (negativos). El potencial electrostático en el punto $\mathbf{r}$ generado por la distribución de carga total, ρ^{tot} , de un sistema periódico es,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n \int \rho^{\text{tot}}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_n) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' \quad (2.12)$$

La sumatoria se extiende a todos los vectores de la red directa, el termino $\mathbf{r}'$ indica que una región infinitesimal alrededor de $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ es excluida del dominio de integración para evitar los términos auto-interacciones nucleares divergentes que de otra manera surgirían en la energía electrostática por celda. ρ^{tot} puede ser descompuesta en componentes electrónicas y nucleares,

$$\rho^{\text{nuc}}(\mathbf{r}) = \sum_a q_a \delta(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}) \quad (2.13)$$

donde la sumatoria se extiende a todos los núcleos de la celda de referencia, con números atómicos y vectores posición denotados q_a y $\mathbf{r}_a$, respectivamente.

$$\rho^{\text{el}}(\mathbf{r}) = - \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} P_{\mu R_i \nu R_j} \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \chi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.14)$$

donde P es la matriz densidad y $\chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ es el μ_{th} de la función base de la celda de referencia trasladada por los vectores directos de la red $\mathbf{R}_i$. Las sumatoria sobre i y j están extendidas a todos los vectores directos de la red, mientras aquellas sobre μ y ν incluyen todas las funciones base de la

celda de referencia. La substitución de la ecuaciones 2.13 y 2.14 en la ecuación 2.12 proporciona las contribuciones electrónica y nuclear al $V(\mathbf{r})$.

Para la región más cercana al núcleo V_N domina y $V(\mathbf{r})$ tiene la topología similar a la densidad electrónica [75-77] $\rho(\mathbf{r})$. Es decir, los máximos de valor positivo en las posiciones nucleares y puntos de ensilladura de valor positivo en cada par de átomos enlazados. Sin embargo, excluyendo las posiciones nucleares no se puede observar otro máximo local en el mapa del $V(\mathbf{r})$ [74]. Para la región donde V_E domina ($V(\mathbf{r})$ es negativo) la topografía de $V(\mathbf{r})$ puede ser más compleja. Sin embargo, es bien conocido que los pares solitarios de electrones así como dobles enlaces π ($C=C$, $C=N$, etc.) generalmente son caracterizados como mínimos con valores negativos. De manera que la región más cercana al núcleo el potencial siempre es positivo mientras la región donde el potencial es negativo contiene los mínimos que caracterizan los pares solitarios del átomo. Los mínimos de la región negativa denotan las zonas a las cuales un electrófilo puede ser atraído (sitios básicos de Lewis). Al contrario, las regiones positivas no tienen máximos que podría indicar sitios para el ataque nucleofílico. Sin embargo, Politzer y Sjöberg han mostrado que calculando $V(\mathbf{r})$ sobre una isosuperficie de 0,001 u.a. [77] de densidad electrónica molecular $\rho(\mathbf{r})$, se puede cuantificar la susceptibilidad de moléculas al ataque de nucleofílico. Ellos demostraron que magnitudes relativas del potencial electrostático positivo en varias regiones sobre esta superficie muestran los sitios más susceptibles al ataque nucleofílico (sitios ácidos de Lewis). Esta isosuperficie para una molécula diatómica y para el metano encierra el 98% de la carga electrónica y produce dimensiones moleculares físicamente razonables [77].

En la Figura 2.2 se muestra la molécula de metanol con su representación de $V(r)$ sobre una isosuperficie de densidad. Las zonas negativas son representadas por diferentes tonos de azul y verde y están localizadas alrededor del átomo de oxígeno. Las zonas más negativas se encuentran sobre los pares solitarios del átomo de oxígeno. Las zonas positivas son representadas con colores entre amarillo y rojo. La zona más positiva se localiza sobre el protón del alcohol [78].

El potencial electrostático está relacionado con la electronegatividad en un sistema molecular por

$$\chi = -\frac{\delta T_s(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) - \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.15)$$

donde $T_s(\rho)$ y $E_{xc}(\rho)$ corresponden a la energía cinética y la energía de intercambio-correlación de Khon-Shan de un sistema no interactuante, respectivamente. Ya que la electronegatividad es una constante a través del espacio molecular, la ecuación (2.15) sugiere que es posible encontrar un conjunto de valores de $\mathbf{r}_\chi$ en los cuales $\chi = V(\mathbf{r}_\chi)$.

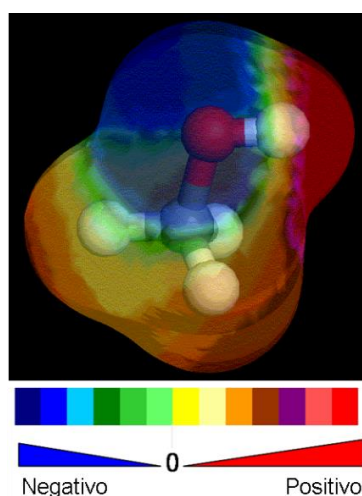


Figura 2.2.- Representación del potencial electrostático $V(\mathbf{r})$ para la molécula de metanol.

Las esferas blancas, roja, y gris representan los átomos de H, O y C, respectivamente [78].

2.6.-Estado de transición

El estado de transición en una reacción química es un estado quasi-termodinámico y que se asocia a una configuración particular a lo largo de la coordenada de reacción que se define como el estado que corresponde al máximo de energía a lo largo de la misma. En

este punto se asume que las especies reactantes al colisionar conducirán siempre a la formación de productos.

La teoría del estado de transición, o del complejo activado, fue desarrollada por Eyring e Polanyi (1935). Esta teoría plantea que las reacciones químicas transcurren a través de la formación del llamado complejo (agregado de átomos más complejo que una molécula sencilla) activado (con mayor contenido energético que los reactivos y productos) o complejo de transición (intermedio entre los reactivos y productos). Sus fundamentos residen en la termodinámica estadística y en la mecánica cuántica y ha permitido complementar la teoría de colisiones en lo concerniente al cálculo de constante de velocidad. Sin embargo se utiliza principalmente para comprender cualitativamente cómo las reacciones químicas tienen lugar [79].

La formación del complejo activado supone que hay que remontar una barrera energética, cuya altura es la energía de activación, E_a , para que la reacción pueda producirse. Es evidente que si esta energía de activación es pequeña, habrá muchas moléculas con mayor energía cinética, por lo que muchos choques serán eficaces y será grande la velocidad de reacción. En cambio si E_a es grande, muy pocas moléculas tendrán suficiente energía cinética para remontar la barrera, con lo que casi todos los choques serán ineficaces y la velocidad de reacción muy pequeña. Es importante señalar que la efectividad de los choques entre las moléculas para que reaccionen, bajo la lupa de la teoría de colisiones, no solo depende de la energía cinética de estas, sino que también depende de otros factores como la orientación relativa y la energía interna de las moléculas. Incluso si los reactivos forman una "supermolécula" esto no implica que acaben obligatoriamente en productos, pudiendo volver a los reactivos de partida, (por ejemplo si la colisión ha sido de poca energía). La evolución hacia productos sólo se producirá cuando se alcance, al menos, este punto crítico, que supone el máximo de energía de la coordenada de reacción, que es el estado de transición.

El estado de transición es un agregado constituido por las moléculas reaccionantes, y en el que algunos de los enlaces primitivos se han debilitado (o incluso roto) y se han empezado a formar nuevos enlaces. Como tiene acumulada toda la energía de las moléculas

reaccionantes, es muy inestable, y se descompone inmediatamente originando los productos de la reacción. Para consideraciones respecto a la estructura del estado de transición se debe considerar el postulado de Hammond (o de Hammond-Leffler) el cual establece que la estructura del estado de transición será más parecida al producto o al material de partida dependiendo de cual tenga una mayor entalpía. En una reacción exotérmica el estado de transición se parecerá más a los reactivos, mientras que en una endotérmica a los productos.

Desde el punto de vista experimental, según las reglas de la mecánica cuántica, el estado de transición no puede ser aislado u observado directamente. Sin embargo, técnicas espectroscópicas manipuladas hábilmente pueden acercarse tanto como la escala de tiempo de la técnica lo permita. La espectroscopia de femtosegundo (FTS) fue desarrollada precisamente con esta motivación, y con ella es posible investigar estructuras moleculares extremadamente próximas al punto de transición. A menudo a lo largo de la coordenada de reacción están presentes intermedios de reacción en niveles de energía no mucho más bajos que un estado de transición haciendo difícil distinguirlos de éste.

Sin embargo desde el punto de vista de la química computacional se pueden localizar y determinar estados de transición, mediante la búsqueda de puntos de silla sobre la superficie de energía potencial. Un punto de silla es un punto que es un mínimo para unas direcciones y un máximo para otras y se distingue de otros puntos estacionarios; como mínimos locales evaluando las derivadas segundas, componentes de la matriz hesiana, de los cuales se obtienen las frecuencias vibracionales, que sólo en el caso de punto silla se obtiene una frecuencia imaginaria [80], además de las reales, que también están presentes en los otros puntos estacionarios. El punto silla presenta una frecuencia imaginaria debido a que presenta una dirección en la cual la energía disminuye.

Casi todos los métodos de química cuántica; como el DFT, pueden ser usados para encontrar estados de transición. Sin embargo, situarlos es a menudo problemático ya que el cálculo del estado de transición es sensible a la geometría inicial, por lo que se han propuesto diferentes técnicas automatizadas para encontrarlo. Entre las que se destacan los métodos de interpolación entre reactantes y productos. Comenzando desde la más sencilla,

la aproximación de movimiento lineal, llamada transito lineal sincronizado (LST) correspondiente a las siglas del nombre en inglés; linear synchronous transit), que asume que cada átomo en el estado de transición se encuentra ubicado en una posición intermedia entre donde inicia y donde termina, de manera que el estado de transición está ubicado en la cima del máximo que conecta a los reactivos con los productos. Esta aproximación LST se considera buena pero se le ha encontrado fallas, tal es el caso de un átomo que cambia el ángulo de enlace con respecto a la molécula, para el cual el punto medio entre las posiciones inicial y final, sobre las líneas que las conecta dará una longitud de enlace más corta de lo esperado y por tanto un valor más alto de la energía [81]. La extensión de esta metodología es la del tránsito cuadrático sincronizado (QST-correspondiente a las siglas del nombre en inglés; quadratic synchronous transit)), la cual asume que las coordenadas de los átomos en la estructura de transición estarán a lo largo de una parábola que conecta las geometrías de reactantes y productos, dando mejores resultados que los obtenidos con LST. A partir del refinamiento de esta ultima metodología surgió la QST3 que requiere que además de que los usuarios proporcionen las estructuras de los reactantes y productos, una geometría aproximada del estado de transición [81].

Cabe destacar que no siempre la aplicación de estas técnicas, aun optimizándose, garantiza que se haya encontrado el verdadero estado de transición que conecta los reactivos y productos asociados, por lo que es necesario examinar el modo correspondiente a la frecuencia imaginaria, verificando si el movimiento correspondiente es capaz de deformar el estado de transición, como se espera. Además estas metodologías se han diseñado sobre la suposición que la reacción es de un sólo paso con un movimiento concertado de todos los átomos, lo cual hace que para aplicarla en reacciones de múltiples pasos, se debe aplicar individualmente para cada paso.

La obtención del estado de transición permite determinar el camino de mínima energía, que usualmente es denominado coordenada de reacción intrínseca o camino de reacción, que se define como camino que podría tomar una partícula deslizándose desde el estado de transición a cada uno de los mínimos por la pendiente con velocidad infinitesimal [79]. Este camino, de mínima energía, es el camino con mayor peso estadístico y sentido físico que conecta los reactivos con los productos. A lo largo de este camino, la fuerza que actúa sobre

cada átomo sigue el susodicho camino, y el resto de las fuerzas son cero. Es decir, si exceptuamos la dirección de reacción, el camino de mínima energía está formado por puntos estacionarios en la hipersuperficie de potencial. El máximo en dicho camino es un punto de silla y corresponde al estado de transición.

Además de los métodos mencionados para la búsqueda de estados de transición, se tiene el método de la banda elástica (Nudge Elastic Band- NEB) como método probado y eficiente, para reacciones en general y en particular para reacciones de superficies [82]. Normalmente presente también en los paquetes computacionales. Este método sólo utiliza primeras derivadas, por lo que no es tan eficiente como otros métodos en el cálculo de la hessiana pero pese a ello se considera adecuado cuando se emplea para sistemas periódicos de superficie con ondas planas, debido a que el cálculo de la hessiana es más complicado en esos sistemas. El método NEB consiste en, una vez identificados y evaluados los reactivos y productos de una reacción química, o etapa de la reacción, se generan una serie de configuraciones intermedias entre estos dos estados. Cada uno de los estados así generados está unido a la configuración anterior y posterior inmediata, mediante un resorte o muelle. Para evitar que la fuerza aplicada por dichos muelles no interfiera en la minimización de las imágenes se aplica un proyector de fuerza de manera que cada configuración intermedia y cada iteración se obtiene una estimación de la tangente del camino para cada imagen, que permite descomponer la fuerza verdadera y del resorte en fuerzas paralelas y perpendiculares al camino de la reacción. En el proceso de optimización sólo se tienen en cuenta las fuerzas verdaderas perpendiculares al camino, y del resorte paralelo al camino.

En sí, el método NEB crea una serie de imágenes conectando reactivos y productos, y las minimiza, de manera que alcancen puntos de la hipersuperficie de energía potencial. Los muelles entre imágenes sirven para que las imágenes no caigan en los pozos de productos, reactivos o mínimos locales. Una vez optimizados, se selecciona la imagen más alta como estado de transición.

Sin embargo el método NEB presenta algunos problemas. Primeramente al crear las imágenes intermedias se presupone que la reacción va por ese determinado camino. Esto lleva obtener un estado de transición que tal vez no sea el camino de la mínima energía.

Para solucionar esto se deben considerar todos los caminos de reacción factible. Por otro lado, la manera más usual de generar imágenes intermedias es mediante una interpolación lineal entre las posiciones atómicas de los reactivos y los productos.

3-METODOLOGÍA

3.1.-Aspectos computacionales

Los cálculos fueron realizados basándose en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) empleando el programa Dmol³ de Materials Studio de Accelrys (versión 5.5) [83]. Mediante una aproximación periódica que utilizó un conjunto base numérico doble-zeta más polarización DNP, los efectos de intercambio y correlación fueron considerados usando la aproximación generalizada del gradiente (GGA) y el funcional PW91. Los criterios de convergencia empleados, en la optimización geométrica fueron: 1,0e-5 Ha para la energía, 0,002 Ha/Å para la fuerza y 0,005 Å para el desplazamiento máximo.

Los mapas de potencial electrostático sobre una isosuperficie de densidad se obtuvieron empleando la metodología de Politzer [77], con la intención de cuantificar la susceptibilidad de una molécula tanto al ataque nucleofílico como al electrofílico. Considerando que el valor del máximo local del $V(\mathbf{r})$ en determinadas zonas puede cuantificar el grado de acidez (o basicidad) de Lewis sobre los átomos más externos de los sistemas estudiados. La densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, y el potencial electrostático $V(\mathbf{r})$, fueron calculados con el programa Dmol³ (versión 3.1) [84] utilizando el funcional de intercambio y correlación PBE [85]. Se empleó el conjunto base numérico doble-zeta más polarización, DNP. La topología de $\rho(\mathbf{r})$ fue analizada usando una implementación realizada en nuestro laboratorio [86] y basada en los métodos de Newton-Raphson (NR) y de Cash-Karp Runge-Kutta de quinto orden en una grid tridimensional de densidad electrónica. El estudio se realizó en la isosuperficie (0,001 u.a.), la cual está asociada a la isuperficie de van der

Waals en moléculas, superficies o cristales, puesto que se ha encontrado que encierra al menos el 98 % de la carga electrónica del sistema [87].

Las energías de activación (E_a) fueron calculadas con la metodología de búsqueda de estado de transición y utilizando el programa CASTEP contenido dentro de Materials Studio de Accelrys (versión 5.5) [88]. Usando como los métodos de tránsito sincrónico lineal y cuadrático (LST/QST por sus siglas en inglés) [81], y para la confirmación del estado de transición el método NEB (Nudge Elastic Band) [82].

3.2.-Construcción de los modelos periódicos de superficie de Mo_2C

3.2.1-Construcción y cálculo de los bulk; $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ hexagonal y $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ ortorrómbico

Para el cálculo del bulk (o másico), se utilizaron los datos iniciales las medidas experimentales correspondientes a la estructura cristalina del Mo_2C , tanto la hexagonal como la ortorrómbica [28-31]. Para la hexagonal, la $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ pertenece al grupo espacial $D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$ y tiene como constantes de celdas los valores, $a=b=3.06\text{\AA}$, $c=4.66\text{\AA}$ y para la ortorrómbica, $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ cuyo grupo espacial es $D_{2h}^{14} - Pbcn$ y tiene como constantes de celdas los valores, $a=4.729\text{\AA}$ $b=6.028\text{\AA}$, $c=5.197\text{\AA}$. Se optimizaron los parámetros de red del másico con la intención de determinar la distancia interatómica que correspondía a la mínima energía antes de realizar el corte para obtener la superficie y se verificó que los valores obtenidos no se diferenciaron en más de un 10% con respecto a las medidas experimentales.

3.2.2-Construcción y selección de superficies tanto del β - Mo_2C y como de α - Mo_2C

Luego de la construcción y optimización del bulk de Mo_2C tanto ortorrómbico como hexagonal se procedió a realizar los cortes de los planos de Miller señalados; (0 0 1) y (1 0 0) para la hexagonal y la (0 0 1), (1 0 0) y (0 2 1) para la ortorrómbica. A partir de estos cortes se obtuvo las respectivas celdas unitarias de los modelos de las superficies a estudiar. Es de hacer notar que las superficies seleccionadas corresponden a superficies de bajo índice de Miller, que son por lo general son las superficies de mayor estabilidad termodinámica y por lo tanto las que expone el cristal en mayor proporción. En función de cálculos realizados, durante el desarrollo del presente trabajo de tesis, se seleccionaron las superficie (0 0 1) tanto de la hexagonal como la ortorrómbica, dado que se encontró ue estas superficies son más estables que las (1 0 0) respectivas. La selección de las superficies (0 0 1) de Mo_2C , tanto hexagonal; β - Mo_2C , como ortorrómbica; α - Mo_2C , se ve afianzada considerando que esta ha sido la superficie seleccionada por Rocha y col. [31] para realizar el modelaje molecular de la reacción de hidrogenación de benceno sobre Mo_2C .

Mientras que la selección de la superficie (0 2 1) surgió a partir de un estudio realizado previamente por Alba Vidal en su Tesis Doctoral, en el cual se determinó que dicha superficie es la más estable bajo condiciones de hidrotratamiento, que son condiciones sulfurantes y que por ende llevan a la sulfuración de la superficie.

Esa superficie nos pareció interesante incluirla en el estudio considerando que una de las principales interrogantes a intentar responder en este trabajo de tesis es el papel que tiene la sulfuración (o activación sulfurante) de las superficies de Mo_2C en la reacción de

HDC, en particular para sustratos orgánico clorados aromáticos como los BPCs y el clorobenceno. Por otra parte las condiciones de reacción en hidrodesulfuración, en cuanto a la temperatura y presión, son análogas a las de hidrodechlorinación [16-17]. Además la sulfuración de esta superficie, nos sirvió al inicio de la investigación como guía, para sulfurar las superficies (001); β -Mo₂C (hexagonal) y α -Mo₂C (ortorrómbico).

A partir de lo planteado previamente se obtuvieron trabajos con los modelos de superficies; (0 0 1) β -Mo₂C (hexagonal) y (0 2 1) α -Mo₂C (ortorrómbico), sulfurados y sin sulfurar. Las cajas de las superceldas generadas a partir de las respectivas celdas unitarias para estos modelos de superficies, presentan un vacío que se encuentra de alrededor de los 20 Å en la dirección de z, medida desde los átomos más externos de la superficie del carburo, hasta el borde superior de la caja. Estos modelos de superficies presentan cuatro capas simétricas para el caso de las superficies (001) β -Mo₂C (hexagonal) y no simétricos para la superficie (0 2 1) α -Mo₂C (ortorrómbico), tal como puede apreciarse en la figuras 4.1 y 4.2 mostradas en la sesión de resultados.

4-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Modelos de superficies de Mo_2C ; hexagonal (0 0 1) y ortorrómbicas; (0 0 1) y (0 2 1), sulfurados y sin sulfurar

4.1.1-Superficie (0 2 1) del Mo_2C ortorrómbico

Una supercelda (3 x 1) celdas unitarias del modelo periódico de la única superficie que se genera al realizar un corte en la dirección del plano de Miller (0 2 1) del Mo_2C ortorrómbico es mostrada en la figura (4.1) la cual expone el borde de molibdeno, al que se le han incorporado átomos de azufre, 4 por cada celda unitaria. Este modelo contiene cuatro capas de profundidad, dos de Mo y dos de C alternadas, el cual resulta en una superficie no simétrica, sin embargo se verificó que los efectos de polarización son despreciables. En la caja de la celda, también se aprecia el mencionado vacío de 20 Å, distancia que va desde los átomos superficiales más externos, en este caso representados por los átomos de azufre

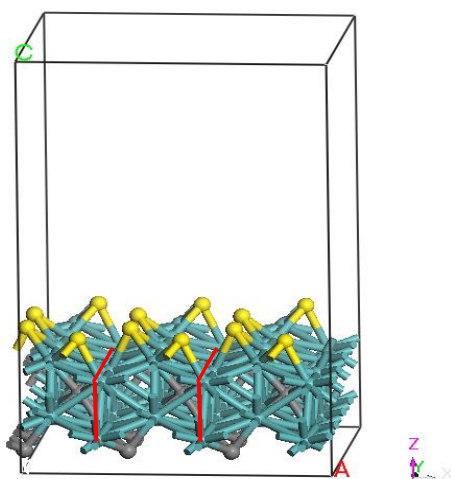


Fig 4.1. - Modelo periódico de la superficie (0 2 1) Mo_2C ortorrómbico.

Supercelda (3x1) celdas unitarias (indicadas por líneas rojas ➔)

*En los modelos de superficie empleados las esferas azules corresponden a átomos de molibdeno, las grises a átomos de carbón, y las amarillas a átomos de azufre.

adsorbidos, hasta el borde superior de la caja; este mismo valor de vacío se le aplicó al resto de los modelos de superficies construidos en el presente trabajo de tesis. Como se mencionó en el capítulo de la metodología este modelo de la superficie ortorrómbica (0 0 1), surgió de un trabajo previo de la doctora Alba Vidal, y fue seleccionado para nuestro estudio por haber resultado ser el más estable en condiciones de hidrotratamiento y como puede apreciarse poseen una alta cobertura de azufre, que en principio es el que corresponde para las condiciones de reacción simuladas.

Los modelos de superficies de Mo_2C (0 0 1) tanto de la estructura hexagonal, denotada en la literatura como β , como de la ortorrómbica, denotada en la literatura como α [31] y que se muestran en la figura 4.2, son las superficies que resultaron más estables según nuestros cálculos, respecto a otras superficies de bajo índice de Miller. Es de hacer notar que son justamente estas superficies las empleadas en un trabajo teórico-experimental realizado por Rocha y colaboradores, sobre la hidrogenación de benceno con Mo_2C como catalizador [31]. Como puede apreciarse en la fig. 4.2, estas superficies poseen un centro de inversión (simetría p-1), con el propósito de minimizar efectos de polarización.

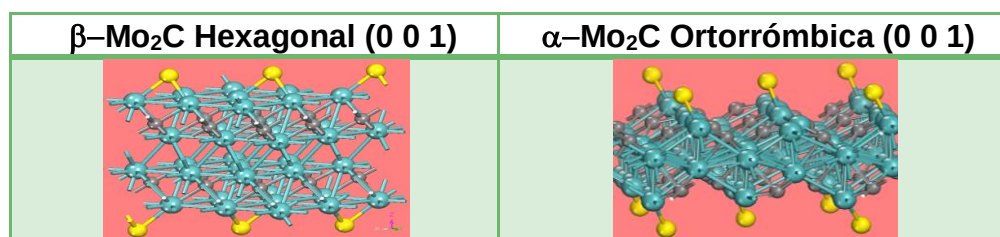


Fig.4.2. Modelos de superficie (0 0 1) del $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (hexagonal) y $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (ortorrómbico), sulfurados.

4.2.-Estudio de adsorción y activación de hidrógeno en superficies de Mo_2C

La figura 4.3 muestra las estructuras de los modelos de superficies de Mo_2C sulfuradas seleccionadas y optimizadas para realizar el estudio de adsorción tanto de

hidrógeno como de clorobenceno. Se emplearon también en el estudio estas mismas superficies pero sin sulfurar. Cabe destacar que se empleó en esta fase del trabajo una sola cobertura de azufre, para cada una de las superficies seleccionadas, en la cual quedaran expuestos equitativamente azufres y sitios metálicos de manera que permitiera realizar el estudio de las posibles configuraciones de hidrógeno para su disociación y activación, estas son; a) homolítica sobre dos átomos de azufre, b) heterolítica sobre un átomo de molibdeno y uno de azufre, c) homolítica sobre dos átomos de molibdeno, que para distinguirla de la otra homolítica, la denominaremos en lo siguiente configuración de dihidruro.

Una vez definidas las superficies con las cuales trabajar se procedió inicialmente a estudiar la adsorción y disociación de hidrógeno. Los resultados obtenidos para este estudio se muestran en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 correspondientes a cada una de las superficies de Mo_2C seleccionadas; hexagonal (0 0 1) y ortorrómbicas; (0 0 1) y (0 2 1). En cada una de ellas se muestra la geometría optimizada para cada sistema así como la correspondiente configuración de hidrógeno para su disociación y la energía de adsorción (E. Ads.) calculada, tal y como se menciona en el capítulo 2.

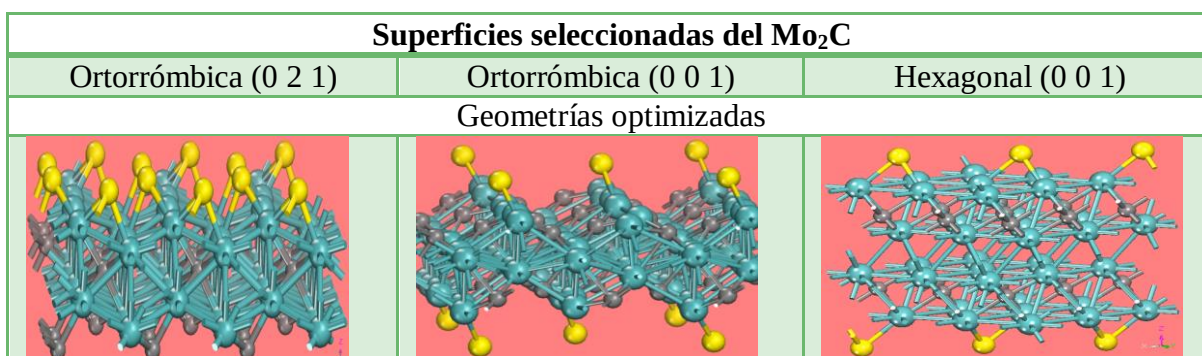


Fig. 4.3.-Principales modelos periódicos de superficie Mo_2C sulfurados

Tabla 4.1.- Adsorción y activación de hidrógeno en la superficie α -Mo₂C Ortorrómica (0 2 1), sulfuradas y sin sulfurar

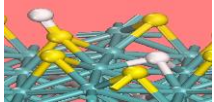
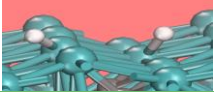
Superficies	Configuración	Geometrías optimizadas	E. Ads. en eV
Sulfuradas	Homolítica		1,27
	Heterolítica		0,49
	Dihidruro		-0,60
Sin Sulfurar	Dihidruro		-1,60

Tabla. 4.2.- Adsorción y activación de hidrógeno en la superficie α -Mo₂C Ortorrómica (0 0 1), sulfuradas y sin sulfurar

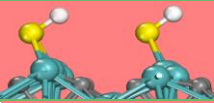
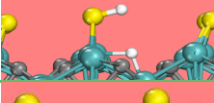
Superficies	Configuración	Geometrías optimizadas	E. Ads. en eV
Sulfuradas	Homolítica		0,76
	Heterolítica		0,33
	Dihidruro		-3,46
Sin Sulfurar	Dihidruro		-3,60

Tabla. 4.3.- Adsorción y activación de hidrógeno en la superficie β -Mo₂C hexagonal (0 0 1), sulfuradas y sin sulfurar

Superficies	Configuración	Geometrías optimizadas	E. Ads. en eV
Sulfuradas	Homolítica		2,93
	Heterolítica		-0,22
	Dihidruro		-2,34
Sin Sulfurar	Dihidruro		-3,21

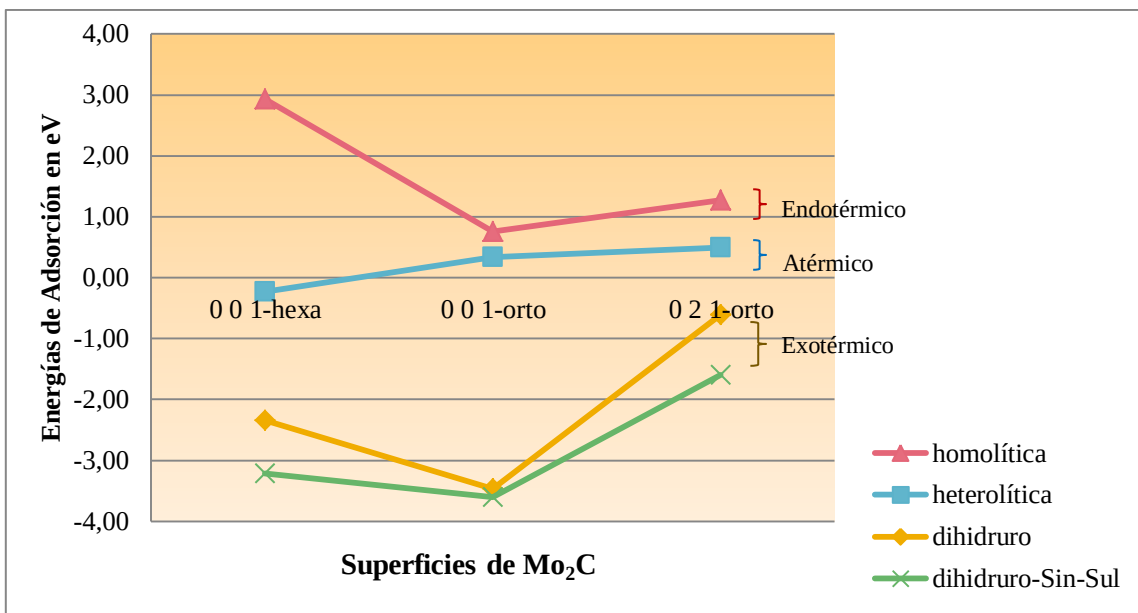


Fig. 4.4- Energías de adsorción para las configuraciones de disociación de hidrógeno; homolítica, heterolítica y dihidruros en superficies de Mo₂C, sulfuradas y sin sulfurar.

Los resultados mostrados respecto a la adsorción y activación de hidrógeno en las superficies de Mo₂C estudiadas tanto sulfuradas como no sulfuradas, muestran un comportamiento muy parecido entre sí, tal como se aprecia en la figura 4.4, el orden respecto a la estabilidad termodinámica en función de la configuración es para todas las superficies sulfuradas: dihidruros > heterolítica > homolítica. Además se puede observar que en todos los casos en los que ocurre la ruptura homolítica para formar dihidruros, estos son bastante exotérmicos, mientras que la configuración heterolítica tiende a lo atérmico y la configuración para la ruptura homolítica, en las que se forman especies S-H; resultó ser un proceso endotérmico.

Para las superficies sin sulfurar se encontró que la estabilidad termodinámica del proceso que conduce a la formación de dihidruros, única configuración posible respecto a la adsorción y activación hidrógeno, resultó ser la configuración más estable, en cada una de

las superficies estudiadas. Pero además resultó ser más estable que los dihidruros de las superficies sulfuradas, tal como se aprecia en la figura 4.4. De lo que se desprende que este proceso es altamente exotérmico.

Estos resultados plantean que para todas las superficies de Mo_2C estudiadas, sulfuradas y sin sulfurar, el hidrógeno se disocia y activa para formar principalmente hidruros, esto es dihidruros, puesto que son las especies que están más favorecidas termodinámicamente.

En lo concerniente a la disociación de hidrógeno en carburos sin sulfurar nuestros resultados son cónsonos con lo reportado Piskortz y colaboradores [89], quienes plantean que el hidrógeno se disocia en el borde de molibdeno de la superficie del cluster de Mo_2C para formar dihidruros. También por Liu y colaboradores [39] quienes han señalado que la disociación de H_2 en la superficie de carburos de molibdeno es un proceso exotérmico.

Sin embargo es interesante observar la tendencia de los carburos de molibdeno a disociar el hidrógeno en forma de hidruros y que ésta se mantenga aunque la superficie del carburo esté sulfurada. Ya que se esperaría que al incorporar en la superficie del carburo nuevos sitios del tipo Mo-S, estos pudieran favorecer la disociación del hidrógeno de forma heterolítica [20] y con ello, se incrementara la disociación y activación de hidrógeno, lo cual sería coherente con resultados experimentales reportados [50], en donde se propone un incremento de la actividad catalítica en HDC sobre carburos con la sulfuración. Esta aparente inconsistencia en cuanto al efecto de la sulfuración de carburos de molibdeno en la dinámica de disociación y activación de hidrógeno será abordada y discutida en próximas secciones de este trabajo de tesis. Cabe destacar que estos resultados sobre disociación y

activación de hidrógeno en superficies de carburos de molibdeno, sulfurados y sin sulfurar, fueron reportados en el XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, celebrado Santa Fé Argentina, del 2 al 7 septiembre 2012 [90].

4.3.- Clorobenceno en fase gaseosa y en condiciones de reacción hipotéticas

4.3.1- Clorobenceno en fase gaseosa

Los resultados encontrados para el estudio realizado sobre la molécula de clorobenceno en fase gaseosa se muestran en la Figura 4.5. En ella se presenta la geometría optimizada de la molécula y se destaca, la distancia C-Cl y el mapa de potencial electrostático. Estos resultados serán de gran importancia para evaluar por comparación los cambios que sufre esta molécula al adsorberse sobre las diferentes superficies de carburo de molibdeno. Además la información suministrada por el mapa de potencial electrostático permite visualizar los sitios ácidos y básicos, según Lewis, en los que se puede apreciar que las dos zonas de mayor concentración electrónica (básicas) se encuentran sobre la nube π del anillo aromático y el átomo de cloro (asociado al par de electrones no compartidos).

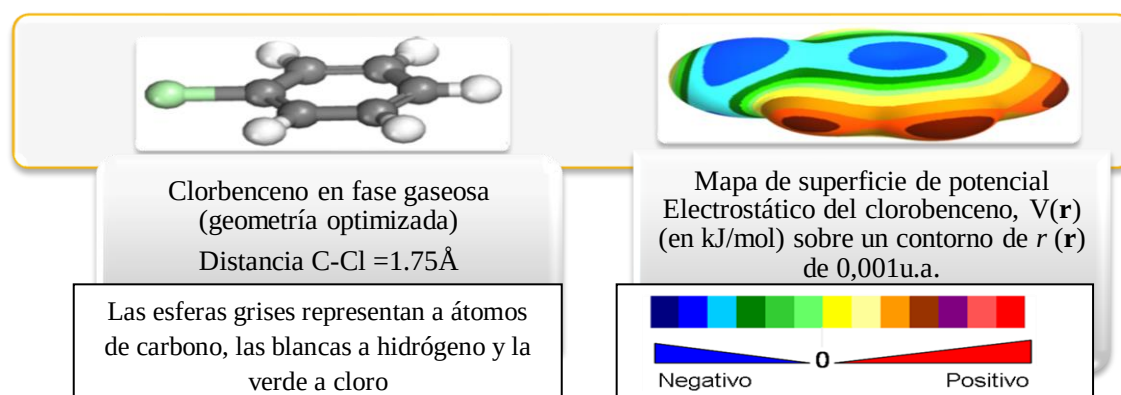
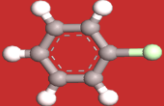
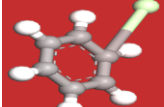
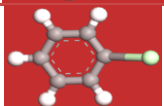
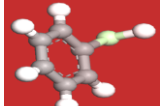
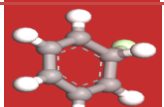


Fig. 4.5-Aspectos destacados del cálculo del clorobenceno en fase gaseosa; geometría optimizada, distancia C-Cl y mapa de potencial electrostático.

4.3.2- Clorobenceno en condiciones de reactividad hipotéticas

Los resultados encontrados en esta sección donde se exploró los cambios que puede experimentar la molécula de clorobenceno al activarse en condiciones de HDC con las diferentes superficies de Mo_2C , son mostrados en la tabla 4.4. Para lo cual se simularon las siguientes situaciones hipotéticas; a) Ataque de un hidruro al carbono alfa al cloro, b) Captación de un electrón por el anillo, c) Captación de un protón por el cloro, d) Captación de un protón por el carbono alfa al cloro. Los cambios generados por estas cuatro situaciones se monitorearon mediante el alargamiento de la distancia del enlace C-Cl y ésta se comparó con la del clorobenceno aislado. También se considero el resto de los cambios geométricos que puede experimentar la molécula de clorobenceno en cada una de las situaciones simuladas.

Tabla 4.4.- Efecto de las principales acciones hipotéticas que podrían activar el clorobenceno en superficies de Mo_2C , evaluados por alargamiento del enlace C-Cl y cambios en la geometría.

Acción activante	Estructura optimizada*	Distancia C-Cl (Å)
Ninguna Clorobenceno (sólo)		1,75
a) Ataque de un hidruro al carbono alfa al cloro		3,40
b) Captación de un electrón por el anillo		2,45
c) Captación de un protón por el cloro		1,84
d) Captación de un protón por el carbono alfa al cloro		1,78

*En los modelos de superficie empleados las esferas grises corresponden a átomos de carbón, las blancas a hidrógeno y las verdes a cloro.

Los resultados se muestran en la tabla 4.4, donde se puede apreciar el efecto en la distancia C-Cl para todas las situaciones hipotéticas simuladas, los cuales sugieren que el orden en que estas logran la activación del clorobenceno es: **a** > **b** > **c** > **d**. También se aprecian las transformaciones geométricas que estas situaciones pudieran ocasionar. El estudio también mostró para los casos **c** y **d**, que consisten ambos en la adición de un H a la molécula de clorobenceno, pero en posiciones diferentes, que el caso **d** es 0,27 eV más estable. Cabe señalar que esta sección de la investigación se realizó a manera exploratoria con la perspectiva que sus resultados pudieran proveer información de interés para el estudio mecanístico.

4.4-Adsorción y activación de clorobenceno sobre las superficies de Mo₂C

Los resultados obtenidos del estudio para la adsorción y activación de clorobenceno sobre los modelos de superficies de Mo₂C, tanto sulfurados como no sulfurados, se muestran en las tablas 4.5, 4.6 y 4.7. En cada una de ellas se muestra la geometría optimizada, donde se puede apreciar el modo de coordinación asumido por el clorobenceno y la energía de adsorción calculada.

Tabla.4.5-Adsorción y activación de clorobenceno en la superficie α -Mo₂C ortorrómbica (0 2 1)

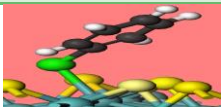
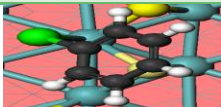
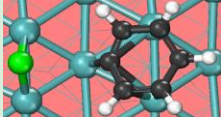
Superficie	Configuración	Geometrías optimizadas		Energía de adsorción en eV
		Vista lateral	Vista de arriba	
Sulfurada	σ			-0,45
Sin Sulfurar	π			-3,87

Tabla.4.6-Adsorción y activación de clorobenceno en la superficie α -Mo₂C ortorrómbica (0 0 1)

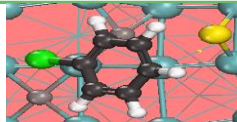
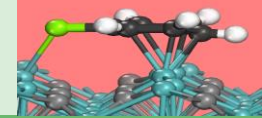
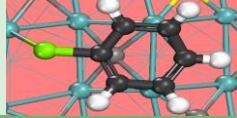
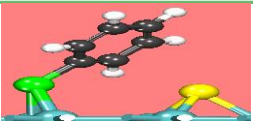
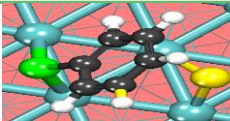
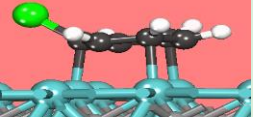
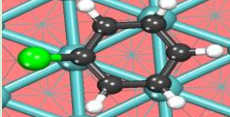
Superficie	Configuración	Geometrías optimizadas		Energía de adsorción en eV
		Vista lateral	Vista de arriba	
Sulfurada	σ			-1,47
Sin Sulfurar	π			-4,31

Tabla 4.7-Adsorción y activación de clorobenceno en la superficie β -Mo₂C hexagonal (0 0 1)

Superficie	Configuración	Geometrías optimizadas		Energía de adsorción en eV
		Vista lateral	Vista de arriba	
Sulfurada	σ			-1,15
Sin Sulfurar	π			-5,07

*En los modelos de superficie empleados las esferas azules corresponden a átomos de molibdeno las grises a átomos de carbón, las blancas a hidrógeno y las verdes a cloro.

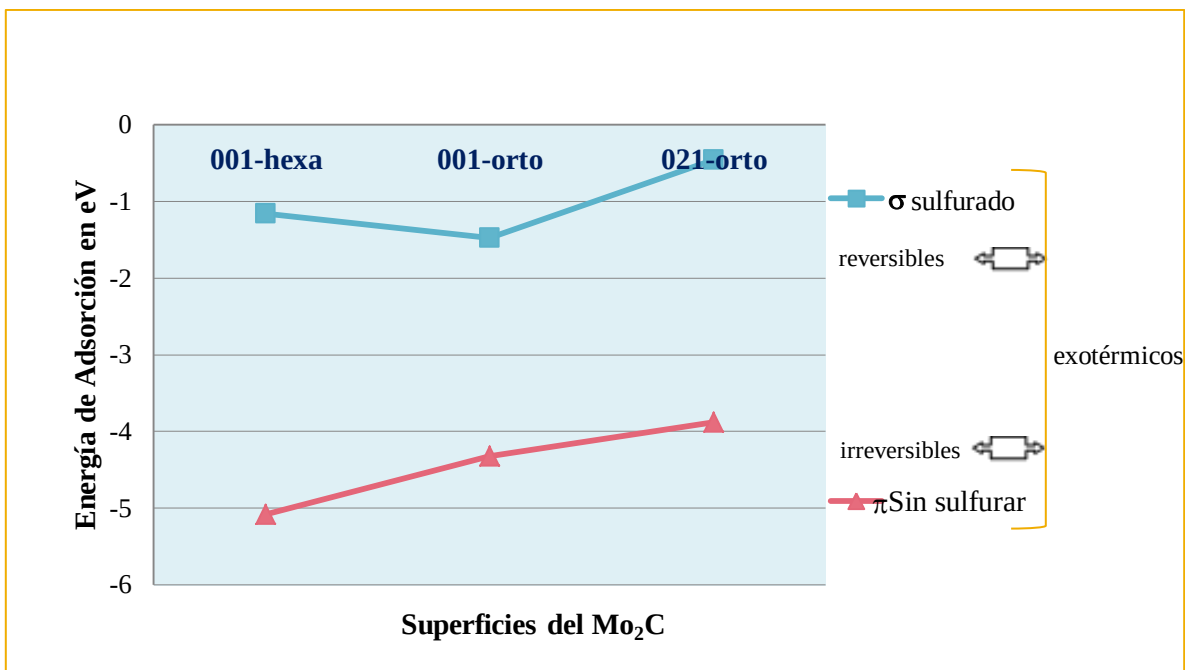


Fig. 4.6- Energías de adsorción del clorobenceno en cada una de las superficies estudiadas de Mo₂C, sulfuradas y sin sulfurar, coordinaciones σ y π respectivamente.

Los resultados mostrados respecto a la adsorción y activación de clorobenceno en superficies de Mo₂C estudiadas, muestran un comportamiento muy parecido entre sí. En todas las superficies, tanto en las sulfuradas como en las no sulfuradas el proceso de adsorción de clorobenceno está favorecido, sin embargo se establecen cambios en las energías de adsorción del proceso y en el modo de coordinación, dependiendo de que la superficie este sulfurada o no. Esto es:

- Para las superficies sin sulfurar la energía de adsorción del clorobenceno, tal como puede apreciarse en las figs. 4.5, 4.6 y 4.7, muestra valores que oscilan alrededor de -5 eV lo cual indica que es un proceso altamente exotérmico e irreversible (sumamente estable). Rocha y colaboradores [31], encontraron resultados similares para la adsorción del benceno sobre esta misma superficie, -5,13 eV. En estas figuras también puede apreciarse que la adsorción del clorobenceno en la superficie

ocurre mediante la participación de los electrones de la nube π del anillo bencénico con la superficie, lo cual coincide también con lo reportado para el benceno. Este tipo de interacción entre un anillo aromático y la superficie de carburos de molibdeno, ha sido reportado a partir de estudios teóricos por varios autores [89, 91-92] a partir de estudios teóricos, tal es el caso de Piskortz y colaboradores [89] quienes enumeran los cambios que experimentan los anillos aromáticos en estas circunstancias, como los son la redistribución de la densidad electrónica, la pérdida del carácter aromático, el aumento de la distancia carbono-carbono, la deformación y la pérdida de la coplanaridad del anillo y que están asociados a la pérdida de sitios activos por coquización, proceso que a su vez conduce a la desactivación del catalizador. Todo lo cual lleva a entender la baja actividad catalítica reportada [48] para HDC de BPCs sobre Mo_2C sin sulfurar.

- Para las superficies sulfuradas, la energía de adsorción del clorobenceno es también exotérmica pero de menor magnitud, lo cual permitiría la reversibilidad del proceso y con ello la continuidad del ciclo catalítico. Además el modo de adsorción del clorobenceno en la superficie sulfurada es tipo sigma (σ). En este modo de adsorción la coplanaridad de los átomos del anillo no está comprometida, sólo ocurre un ligero aumento de la distancia entre el enlace cloro y el carbono, de 1,750 Å en el clorobenceno gaseoso a 1,848 Å en el clorobenceno adsorbido, lo cual podría más bien considerarse como evidencia de activación del adsorbato, tal como se verá más adelante. Esto concuerda con los resultados experimentales, los cuales plantean el aumento de la actividad catalítica en la HDC con la sulfuración [11]. De todo lo previamente expuesto se desprende la importancia de la activación mediante

la presulfuración de superficies de Mo_2C , para la coordinación idónea del clorobenceno, que conduzca a una HDC de alta actividad catalítica. Resultados que fueron presentados en el Congreso de Fisicoquímica Teórica y Computacional, realizado en Diciembre 2012 en el IVIC [93].

4.5.-Selección de la superficie (0 0 1) β - Mo_2C hexagonal

Es importante señalar de que en virtud de que los resultados obtenidos hasta esta fase de la investigación, respecto al estudio de adsorción y activación de hidrógeno y clorobenceno en las superficies seleccionadas de Mo_2C , donde se encontró que todas las superficies estudiadas muestran un comportamiento bastante similar, con las mismas tendencias energéticas tanto en lo que corresponde a la adsorción y activación de hidrógeno como de clorobenceno, se decidió continuar las fases de la investigación restantes con el estudio de sólo una de las superficies de Mo_2C , la hexagonal (0 0 1), esto es la β - Mo_2C . La selección de la superficie surgió a partir de la consideración de que en los experimentos [50] que tomamos como guía para comparar nuestros resultados teóricos, la síntesis del Mo_2C se realiza a partir del trióxido de molibdeno MoO_3 el cual es hexagonal por lo que se considera que es muy probable que el resultante carburo mantenga la estructura cristalina inicial, esto es que sólo haya ocurrido un cambio isoestructural. Además la superficie (0 0 1) β - Mo_2C es de las más notorias en la literatura.

4.6.- Criterios de sulfuración de la superficie (0 0 1) β -Mo₂C hexagonal

En la introducción se mencionaron trabajos destacados que reportan el grado de sulfuración que adquieren los carburos de molibdeno en condiciones de hidrotratamiento [40-42]. Así como también se mencionaron algunos estudios teóricos sobre la estabilización que alcanzan los carburos de molibdeno al ser sometidos a un tratamiento de sulfuración [40]. En función de lo planteado en estos trabajos se pudiera esperar que el empleo de superficies con diferentes coberturas de azufre entre 0.11 y 0.40 con respecto a la monocapa, debieran ser adecuados para modelar las superficies presulfuradas de los catalizadores reales cuando éstos se encuentran en condiciones de hidrotratamiento. Es por ello que se seleccionaron las coberturas de 0.00, 0.11, 0.33 y 1.00, donde la cobertura 0.00 corresponde a la superficie sin sulfurar y la 1.00 a la superficie completamente sulfurada.

En la figura 4.7 se muestra la energía total correspondiente a las coberturas de azufre de 0.00, 0.11, 0.33 y 1.00, respecto a la monocapa en la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C. El comportamiento observado plantea que la adición de átomos de azufre contribuye linealmente con la energía total, lo que implica que es despreciable la interacción entre átomos de azufre superficiales y por tanto la adsorción de cada uno de ellos no depende del entorno al cual se aproxime, en los rangos de cobertura de azufre a los cuales se realizó la investigación.

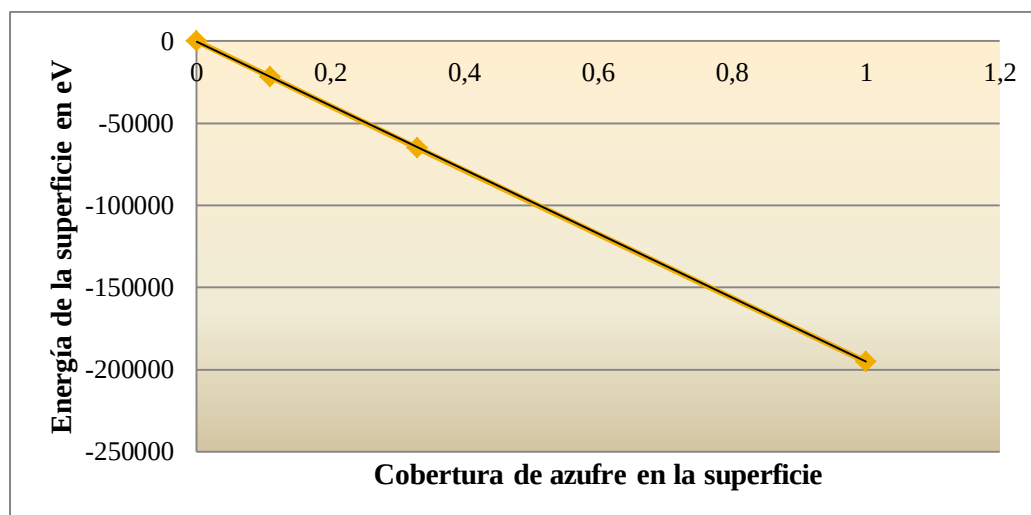


Fig. 4.7.-Energías totales de la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C en función de la cobertura de azufre respecto a la monocapa

4.7.-Estudio del efecto de la cobertura de azufre en la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C, en la adsorción del clorobenceno (ClBz)

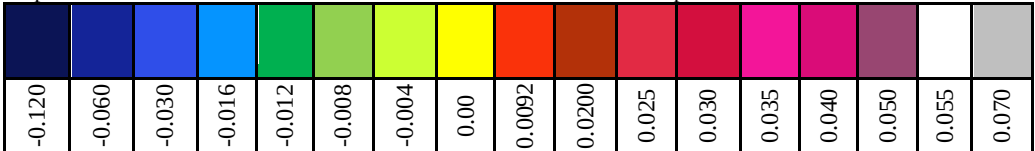
4.7.1.- A partir del análisis de los mapas de potencial electrostático (SPE)

Se realizó el estudio del efecto de la presulfuración de la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C a diferentes coberturas de azufre en la adsorción del clorobenceno, los resultados encontrados se muestran en la tabla 4.8 en donde se pueden apreciar las respectivas geometrías optimizadas para cada caso, así como la representación del potencial electrostático (SPE) sobre una isosuperficie de densidad de 0.001 u. a., vistas desde arriba y de perfil. Cabe destacar que se toma la isosuperficie de 0.001 u. a. de densidad, ya que tal y como se mencionó en la metodología, esta puede asociarse a la superficie de van der Waals y que según Bader, encierra al menos el 98% de la densidad electrónica del sistema estudiado.

Tabla 4.8. Modelos periódicos de la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C con diferentes coberturas de azufre y sus respectivas representaciones del potencial electrostático sobre una isosuperficie de densidad

Cobertura de azufre	Vista	Geometrías optimizadas*	isosuperficies de potencial electrostático**
0.00	Desde arriba		
	Perfil		
0.11	Desde arriba		
	Perfil		
0.33	Desde arriba		
	Perfil		
1.00	Desde arriba		
	Perfil		

* En los modelos de superficie empleados las esferas azules corresponden a átomos de molibdeno, las grises a átomos de carbono, y las amarillas a átomos de azufre. ** Mapa de SPE, $V(\mathbf{r})$ (en kJ/mol) sobre un contorno de $\rho(\mathbf{r})$ de 0,001u.a. Escala de potencial electrostático asociado a los colores mostrados en los mapas SPE



En los mapas de SPE mostrados en la tabla 4.8, se observa que para el caso de la superficie a 0.00 de cobertura de azufre (sin sulfurar), la isosuperficie de densidad es plana y que esta contiene sitios ácidos representados como puntos fucsia intensos que coinciden con los sitios superficiales donde están ubicados los átomos de molibdeno, que para el caso de la superficie estudiada son 9. Estos sitios son conocidos como sitios de vacancia aniónica o CUS (por las siglas en inglés correspondientes a los sitios coordinativamente insaturados). Es importante destacar que la aproximación de una molécula de clorobenceno sobre esta superficie que expone sitios con una alta acidez, conducirá a una fuerte interacción entre estos sitios coordinativamente insaturados y el adsorbato, bien sea a través de los electrones del cloro o los de la nube π del anillo. Esta fuerte interacción no permitiría la reversibilidad de la reacción y detendría el ciclo catalítico.

Para coberturas de 0.11 de azufre, que corresponde a la incorporación de un átomo de azufre a la superficie de la supercelda estudiada, se observa que este átomo incorporado ocupa tres sitios CUS y además el contorno de la superficie deja de ser plana para tener una prominencia topológica, que se aprecia mejor en la vista de perfil y que corresponde a la densidad electrónica del átomo de azufre presente, que por el color mostrado, amarillo tostado, está asociado a un potencial casi neutro. Estos cambios generados en la superficie restringen, tanto por razones estéricas como electrostáticas, el acceso del clorobenceno a los sitios reactivos, en particular a los llamados sitios de multivacancia aniónica, lo que lleva a un cambio de coordinación de este sustrato de π a σ , que implica el anclaje a la superficie a través del cloro, con carga parcial negativa, a un sitio ácido metálico, tal como es de esperar según los principios de reactividad ácido-base.

Para la cobertura de 0.33 de azufre, que corresponde a la incorporación de 3 átomos de azufre a la superficie de la supercelda estudiada, se observa que los átomos de azufre incorporados ocupan todos los sitios metálicos reactivos, 9 sitios CUS. En el modelo mostrado pareciera que quedarán dos sitios CUS disponibles, (los 2 señalados con flechas blancas) pero por las condiciones de periodicidad, esos sitios se compensan con los dos faltantes del azufre coordinado en la esquina superior izquierda, (los 2 sitios señalados con flechas negras) tal como se aprecia en las figuras correspondientes que se muestran en la tabla 4.8. Al no haber disponibilidad de sitios CUS, se esperaría que la reactividad de esta superficie fuese muy baja. En el mapa de superficie de potencial electrostático correspondiente, se visualiza mejor la situación planteada: no se observa en ellos la presencia de sitios CUS. Lo que sí se puede apreciar es el efecto que ocasionan los azufres incorporados, en términos electrostáticos y topológicos, esto es los sitios metálicos disminuyen su acidez de manera importante por el efecto de los azufres incorporados que además de ocupar los sitios reactivos modifican el potencial de la superficie, con lo que la superficie se muestra con un potencial ligeramente positivo, poco atractivo desde el punto de vista electrostático para el acceso del clorobenceno (que busca sitios de importante acidez) además la repulsión electrostática entre el clorobenceno y el azufre (ambos con potenciales básicos) con el agravante de la presencia de las prominencias topológicas que ocasionan impedimento estérico, lo que restringe el acceso del clorobenceno a los sitios metálicos, que presentan una acidez ligeramente mayor al resto de la superficie y que se visualizan como manchas amarillo tostado en las zonas más bajas del mapa de SPE correspondiente.

Para coberturas de 1.00 de azufre, que corresponde a la incorporación de 9 átomos de azufre a la superficie de la supercelda estudiada, que es la cantidad máxima de azufres que se pueden incorporar para una monocapa, se observa que los átomos de azufre incorporados ocupan todos los sitios reactivos, 9 sitios CUS, pero en este caso en cada sitio CUS están enlazados 3 átomos de azufre, tal y como se observa en la figura correspondiente de la tabla 4.8. Considerando la falta de disponibilidad de sitios reactivos, se puede suponer que la reactividad en esta superficie es nula, en lo que corresponde al acceso a los sitios metálicos. Este aspecto se visualiza en los mapas de potencial electrostático correspondientes, en los que se muestran valores cercanos a cero y deformaciones topológicas o prominencias más pronunciadas de lo que se aprecia a coberturas de azufre de 0.33. Cabe destacar que el modelaje de esta superficie se realiza con la intención de establecer una perspectiva extrema para esta parte del estudio, puesto que en condiciones de hidrotratamiento, que implica la presencia de H_2 , es difícil su existencia. Además a estas coberturas de azufre el clorobenceno no se adsorbe.

La consideración de los mapas de potencial electrostáticos comentados permite comprender mejor el efecto de la cobertura de azufre en la adsorción del clorobenceno, tanto en el tipo de coordinación como en la energía de adsorción, principalmente el efecto se asocia a que el azufre ocupa los sitios de anclaje del clorobenceno, los sitios metálicos coordinativamente insaturados, en particular los de multivacancia aniónica, que modifican la superficie inicial del carburo de molibdeno tanto desde el punto de vista topológico como electrostático. Sin embargo el efecto electrostático puede apreciarse mejor visualizando la tabla 4.9 y la figura 4.8, donde se observan los valores del potencial electrostático tanto del azufre central, para las superficies sulfuradas a coberturas de azufre seleccionadas, como de

los sitios metálicos. Observando de manera conjunta los potenciales electrostáticos asociados a las superficies sulfuradas estudiadas (coberturas de azufre de 0.11, 0.33 y 1.00, respecto a la monocapa), particularmente sobre el azufre central, se aprecia que el menos positivo o el más negativo es el correspondiente a la superficie 0.11 y que a medida que aumenta la cobertura hay un ligero corrimiento hacia potenciales positivos. Consideramos que este resultado debe estar asociado al efecto inductivo que ejercen los átomos de azufre sobre los sitios metálicos.

Tabla 4.9.- Potencial electrostático para superficies (0 0 1) β -Mo₂C, para cada una de las coberturas de azufre estudiadas

Cobertura de azufre, respecto a la monocapa	Potencial electrostático del azufre central en kJ/mol sobre un contorno de $\rho(r)$ de 0,001u.a.	Potencial electrostático de los sitios metálicos en kJ/mol sobre un contorno de $\rho(r)$ de 0,001u.a.
1.00	2.190 10^{-2}	2.40 10^{-2}
0.33	1.170 10^{-2}	2.42 10^{-2}
0.11	1.135 10^{-2}	5.67 10^{-2}
0.00	-	4.49 10^{-2}

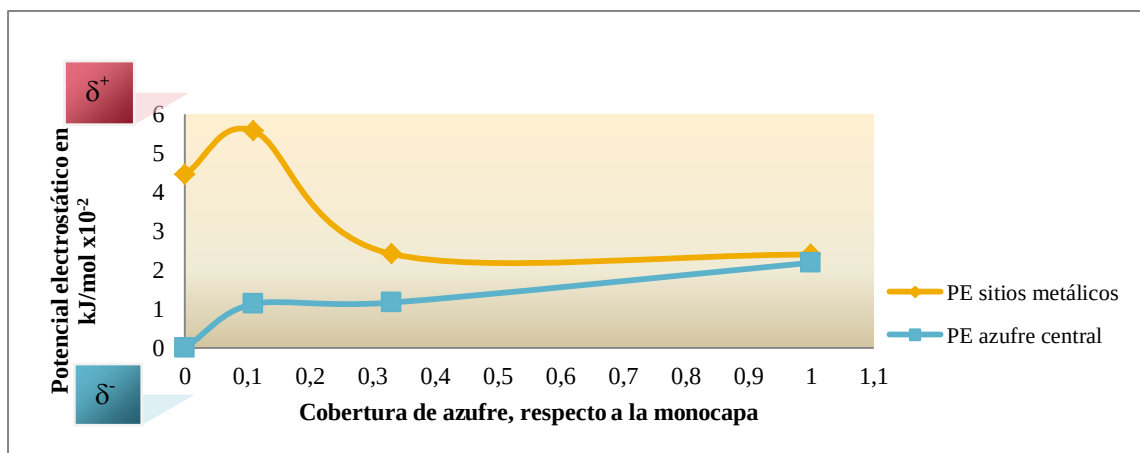


Figura 4.8.-Potencial electrostático (PE) de los sitios metálicos y del azufre central en la superficie (001) β -Mo₂C en función de la cobertura de azufre

Se ha reportado que el azufre ocasiona efectos como el señalado anteriormente, en particular para el caso de fosfuro de níquel, para el cual se plantea que el azufre

incorporado ocasiona una pérdida de densidad de carga sobre el níquel [40]. Haciendo analogía con este reporte se podría pensar que el fuerte efecto inductivo que ejerce el azufre en los sitios metálicos disminuye la carga de esos sitios y el efecto se transmite a los sitios metálicos vecinos, esto se visualiza en los SPE correspondiente (0.11) al observar un corrimiento hacia potenciales más positivos, en los lugares que corresponden a los sitios metálicos, de rojo-fucsia  a blanco-rojo , que se corresponden respectivamente con los potenciales 4.49×10^{-2} y 5.67×10^{-2} kJ/mol, mostrados en la tabla 4.10. Este interesante fenómeno se debe a la pérdida de densidad electrónica en la superficie por el efecto inductivo del azufre incorporado, que a su vez se transmite hacia los grupos metálicos vecinos haciendo que parte de la densidad electrónica de la superficie se desplace hacia el azufre incorporado. Sin embargo debe tenerse presente que el azufre cuando se coordina a la superficie aporta su par de electrones no compartidos. En ese balance de carga el azufre alcanza una carga casi neutra tal y como se aprecia en la escala indicada, ya que se tiñe de color amarillo, aspecto que se corrobora con mayor precisión observando el potencial electrostático asociado en la tabla 4.9. Al incorporar más azufres a la superficie, estos deben repartirse la densidad de carga de la superficie entre ellos y como resultado cada uno de ellos recibe menos carga que cuando hay uno sólo y por esto el potencial asociado a los azufres se corre hacia potenciales más positivos, lo cual se evidencia en el respectivo valor del potencial electrostático del azufre ubicado en la parte central de la celda. Es conveniente tener presente que al pasar de coberturas de azufre de 0.11 a 0.33, se dejan de tener molibdenos vecinos libres a los cuales expandir el efecto inductivo, por lo que cada azufre sólo puede ejercer su poder inductivo sobre los tres átomos de molibdeno a los cuales está enlazado y esto hace que tengan menos carga negativa en comparación a los que si tienen como vecinos átomos de molibdeno libres, tal como se observa en la tabla 4.9 y la

figura 4.8. Por otra parte se visualiza en la estructura correspondiente de la tabla 4.8 que a esta cobertura disminuyen los sitios de multivacancia aniónica asociados a la coordinación π , que tal y como se ha comentado en este trabajo se asocian a procesos irreversibles.

4.7.2.- A partir de la energía de adsorción, termodinámica y tipo de coordinación del clorobenceno

Los resultados obtenidos para el efecto de la cobertura de azufre en la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C sobre la energía de adsorción y el tipo de coordinación del clorobenceno, se muestran en la tabla 4.10 y se visualizan mejor en la figura 4.9. Estos plantean que la cobertura de azufre de la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C afecta de manera importante la interacción del clorobenceno con la superficie, en términos de la energía de adsorción y del modo de coordinación. Cuando la superficie del carburo estudiado no está sulfurada es decir a una cobertura de 0.00 de azufre, el clorobenceno se adsorbe de modo π y con una gran energía de adsorción, asociado a procesos irreversibles, como fue comentado previamente. Sin embargo cuando la superficie comienza a sulfurarse, por lo menos a una cobertura de 0.11 el azufre, la coordinación del clorobenceno pasa de modo π a modo σ , que se justifica considerando que la presencia de azufres superficiales limitan la posibilidad de que el clorobenceno se siga coordinando de modo π sobre los sitios metálicos superficiales, tanto por el impedimento estérico como por la repulsión electrostática, entre el par de electrones no compartidos del cloro y los de los azufres superficiales. El cambio de coordinación del clorobenceno va acompañado de una disminución importante en la energía de adsorción, que hace que el proceso pase de ser irreversible a reversible, pero que aún sigue siendo exotérmico.

No obstante al aumentar la cobertura de azufre a 0.33, el acceso del clorobenceno a la superficie se dificulta más, por las razones previamente mencionadas, pero ahora en mayor grado. El único modo de coordinación posible sobre esta superficie para el clorobenceno es el σ , pero con una energía de adsorción desfavorable, asociada a procesos endotérmicos. Finalmente se tiene que a coberturas máximas de azufre (1.00), al clorobenceno se le hace imposible acceder y coordinarse a los sitios metálicos superficiales, por las razones antes expuestas.

Tabla 4.10.- Efecto de la cobertura de azufre sobre la energía de adsorción, termodinámica y tipo de coordinación, del clorobenceno en la superficie (0 0 1) β - Mo_2C

Cobertura de azufre, respecto a la monocapa	Energía de adsorción en eV	Termodinámica del proceso	Tipo de coordinación del clorobenceno
0.00	-5.07	exotérmico	π
0.11	-1.15	exotérmico	σ
0.33	1.55	endotérmico	σ
1.0	No hay adsorción del clorobenceno		

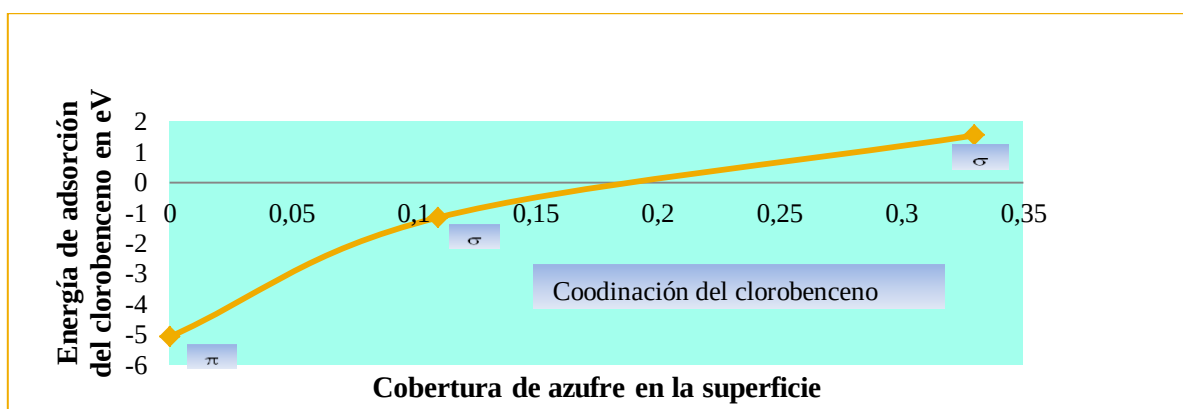


Fig. 4.9- Efecto de la cobertura de azufre en la energía de adsorción y coordinación del clorobenceno en la superficie (0 0 1) del β - Mo_2C

Los resultados generados previamente sobre los efectos de la sulfuración de la superficie (0 0 1) del β - Mo_2C , sugieren que la cobertura de azufre que favorece el proceso

catalítico de HDC de clorobenzenos, debe ser cercana a 0.11 respecto de la monocapa, ya que si la cobertura de azufre es cercana a 0.00 el clorobenceno interacciona de modo π e irreversible y si la cobertura de azufre es del orden del 0.33 o mayor, la reacción se HDC se desfavorece por la dificultad de acceso del clorobenceno a los centros activos de la superficie para esta reacción, por la presencia de azufre sobre estos sitios de coordinación.

4.8.- Consecuencias del modo de adsorción del clorobenceno; π o σ en la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C

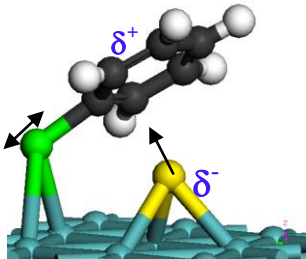
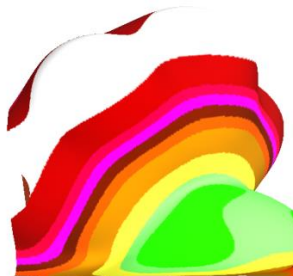
4.8.1- Clorobenceno coordinado de modo σ en la superficie (001) del β -Mo₂C.

En esta sección se mostrarán resultados que permitirán analizar cómo se activa la molécula de clorobenceno al ser adsorbido, de modo σ , en superficies de carburos de molibdeno sulfurados, tomando como superficie modelo la superficie (0 0 1) hexagonal de Mo₂C sulfurada al 0.11, respecto a la monocapa.

En la figura mostrada en la parte superior izquierda de la tabla 4.11 se indica como el clorobenceno en coordinación σ interacciona con la superficie del β -Mo₂C, primero el sitio de anclaje es entre dos átomos de molibdeno superficiales (coordinativamente insaturados) de modo η^2 , sitio con el cual se enlaza mediante el par de electrones no compartidos del cloro, estableciendo así la coordinación σ . Pero además se ha verificado que el clorobenceno al estar en este tipo de coordinación, interacciona de una manera adicional con la superficie, se trata de una interacción columbiana, corroborado por análisis de carga de Hirshfeld, entre la nube π del anillo con carga parcial positiva (δ^+), de +0.124 u.c. y el par de electrones no compartidos del azufre superficial adyacente con carga parcial

negativa (δ^-), de -0.244 u.c. Además la inclinación del plano de la nube π del clorobenceno en dirección del azufre adyacente, es una evidencia de la interacción columbiana, lo cual plantea conjuntamente con el alargamiento del enlace C-Cl, y su ganancia energética, la activación sufrida en este modo de adsorción del clorobenceno, el σ , tal como se señala en la tabla 4.11. Sin embargo la coplanaridad de los átomos del anillo, no está comprometida en este modo de coordinación.

Tabla 4.11- Indicadores de la transformación del clorobenceno y su entorno al coordinarse de modo σ en la superficie (001) β -Mo₂C 0.11 sulfurada

Vista de perfil			
			
Geometría optimizada para el ClBz σ coordinado sobre la superficie (0 0 1) β -Mo ₂ C sulfurada al 0.11		Mapa de SPE del ClBz σ coordinado sobre la superficie (0 0 1) β -Mo ₂ C sulfurada al 0.11	
Alargamiento del enlace C-Cl, a 1.848 Å° Referencia C-Cl: 1.750 Å° en el ClBz sólo			
Ganancia energética (Δ_E) del ClBz ads. en la superficie del catalizador, en 0.089 eV, medido como; Δ_E del ClBz_(ads) = ECIBz_(ads) - ECIBz(gas)			
Interacción columbiana entre la nube π del clorobenceno con δ^+, coordinado de modo σ y el par de electrones no compartidos de un azufre vecino, con δ^- en la superficie hexagonal (0 0 1) β-Mo₂C, 0.11 sulfurada		Carga parcial δ^+ de la nube π del anillo del cloro benceno, según Hirshfeld	+0,124 uc
		Carga parcial δ^- del par de electrones no compartidos del azufre superficial adyacente, según Hirshfeld	-0.244 uc
Modificación de la superficie de potencial del clorobenceno, hacia potenciales positivos, respecto al clorobenceno en fase gaseosa			

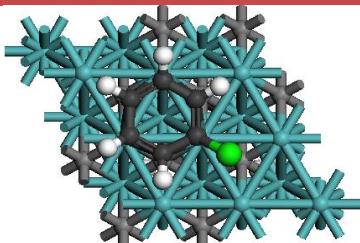
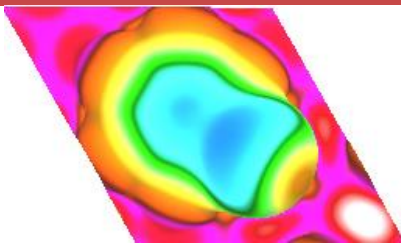
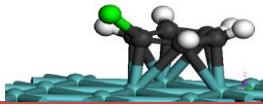
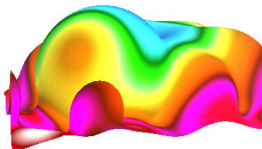
Los cambios experimentados por el clorobenceno en coordinación σ a la superficie, como lo son la disminución de densidad de carga en el anillo bencénico, así como también los cambios ocasionados en la superficie inmediatamente adyacente a su coordinación, se aprecian visualizando el mapa de potencial electrostático mostrado en la figura que se aprecia en la parte superior derecha de la tabla 4.11 que destaca para el clorobenceno un corrimiento hacia potenciales positivos y para el azufre adyacente, con el que se establece una interacción columbiana, un corrimiento hacia potenciales negativos. Apreciando estos corrimientos de potencial por comparación, con las especies aisladas, previa a la interacción con los mapas de potencial electrostáticos del clorobenceno en fase gaseosa y con la superficie del carburo correspondiente. Es notorio ver la manera de cómo estos resultados describen con detalle los cambios asociados con el proceso de adsorción del clorobenceno, permitiendo recrearnos en la reconstrucción del proceso ocurrido, empleando los principios básicos de reactividad química: se espera que al anclarse el clorobenceno de forma σ emplee el par de electrones no compartidos del cloro y como consecuencia se incremente el poder inductivo del cloro ocasionando disminución de la densidad electrónica del anillo bencénico. Por otra parte como consecuencia de la interacción del cloro con la superficie se debilita el enlace carbono-cloro y por consiguiente se alarga el enlace, de 1,750 Å a 1.848 Å. La interacción columbiana, quizás no esperada, que se establece entre el anillo aromático y el par de electrones no compartidos del azufre, se visualiza claramente en el mencionado mapa de potencial electrostático y se señala también en el modelo estructural correspondiente.

4.8.2.- Clorobenceno coordinado en modo π en la superficie (0 0 1) del β -

Mo_2C

En esta sección se mostrarán resultados que permitirán establecer cómo ocurre la activación de la molécula de clorobenceno al adsorberse en modo π , sobre las superficies de carburo de molibdeno sin sulfurar.

Tabla 4.12- Indicadores de la transformación del clorobenceno y su entorno al coordinarse en modo π sobre la superficie (0 0 1) β - Mo_2C sin sulfurar

Vista desde arriba	
	
Vista de perfil	
	
Geometría optimizada para el ClBz π coordinado sobre la superficie (0 0 1) β - Mo_2C sin sulfurar	Mapa de SPE del ClBz π coordinado sobre la superficie (0 0 1) β - Mo_2C sin sulfurar
• Alargamiento del enlace C-Cl, en 1.801 Å, (referencia C-Cl: 1,750 Å en el ClBz sólo) • Alargamiento del enlace C-C, 1.445 Å, (referencia C-C: 1,396 Å en el ClBz sólo) • Pérdida de la coplanaridad • Disminución de la aromaticidad • Carbonización y envenenamiento de la superficie en el lugar de la adsorción • Disminución de la acidez de los sitios metálicos vecinos al sitio de adsorción, a excepción del sitio metálico adyacente al átomo del cloro, a 3.73×10^{-2} respecto a 4.49×10^{-2} kJ/mol sobre un contorno de $\rho(r)$ de 0.001u.a., en la superficie sin sulfurar • Modificación de la superficie de potencial del clorobenceno, hacia potenciales positivos, respecto al clorobenceno en fase gaseosa	

En la imagen mostrada, en la parte superior izquierda de la tabla 4.12 se muestra como el clorobenceno en coordinación π interacciona con la superficie del β -Mo₂C, anclándose en un sitio de multivacancia aniónica. También se aprecia en la vista de perfil de la estructura correspondiente, la pérdida de la coplanaridad del anillo aromático. Al analizar los mapas de potencial electrostático mostrados en la tabla 4.12, se puede apreciar un corrimiento hacia potenciales positivos, para el clorobenceno adsorbido, comparado con la molécula aislada. Estos cambios experimentados por la molécula de clorobenceno al ser coordinado en modo π sobre la superficie (0 0 1) β -Mo₂C sin sulfurar, son indicativos de una alta reactividad de la superficie hacia compuestos que posean sitios básicos, con concentración de carga negativa, que los lleva a su deformación y adsorción definitiva.

4.9.- Efecto de la sulfuración de la superficie β -Mo₂C (0 0 1), sobre la adsorción, disociación y movilidad del hidrógeno

Analizando el Potencial Electrostático de los sitios metálicos respecto a la cobertura de azufre se encuentra que la cobertura de azufre óptima para la reacción es de 0.11, según la información presentada en la tabla 4.9 y la figura 4.8, donde se observa claramente que ésta es la única de las coberturas estudiadas donde los sitios metálicos se hacen más ácidos que en el carburo sin sulfurar. Se ha reportado [92, 94 y 34] que el incremento en la acidez de los sitios metálicos favorece el hidrógeno spillover y esto a su vez se asocia con una promoción de la catálisis de los procesos de hidrotratamiento. Los resultados presentados en esta sección complementan a los ya encontrados en este trabajo, sobre las razones que llevan al aumento importante en la actividad catalítica en HDC sobre carburos de molibdeno cuando se emplea un pretratamiento o activación sulfurante, que hasta ahora se

centraban en el efecto sobre el cambio del modo de coordinación del clorobenceno de π a σ en pro de la catálisis.

Por otra parte nos parece importante comentar que el hidrógeno, tipo hidruro relacionado con la superficie 0.11 sulfurada de carburo de molibdeno, presenta un potencial electrostático de 1.70×10^{-2} kJ/mol, esto es un potencial ligeramente positivo y que podría estar asociado al entorno ácido en el que se encuentra. Por lo que postulamos que estas especies de hidrógeno correspondan con las llamadas especies de “hidrógeno spillover”.

Ahora bien en este contexto cabe plantear si el aumento de “hidrógeno spillover” logrado con la presulfuración, afectará al hidrógeno ocluido en la subsuperficie planteado por planteado por Furimsky [20] y confirmado por el grupo de Rocha en el 2014 [96], favoreciendo que éste migre a la superficie o evitando que se siga ocluyendo. Reflexión que se hace considerando que la oclusión de hidrógeno en la parte interna de la superficie, o subsuperficie, se le ha atribuido [20, 96] como una de las principales causas de la desactivación que experimenta el carburo de molibdeno en reacciones de hidrotratamiento catalítico. Cómo con la presulfuración la actividad catalítica mejora y el proceso de desactivación se atenúa, entonces podría pensarse que la activación sulfurante de carburos de molibdeno ocasiona una disminución de esa migración de hidrógeno a la subsuperficie, o la contrarresta a partir planteado incremento de “hidrógeno spillover”.

4.10- Cobertura de azufre óptima para la HDC de clorobenceno sobre la superficie β -Mo₂C (0 0 1).

A partir del análisis realizado en este trabajo, sobre el efecto de la cobertura de azufre en la HDC de clorobenceno sobre la superficie β -Mo₂C (0 0 1), visto desde la

perspectiva de coordinación del clorobenceno como de la adsorción y disociación de hidrógeno a partir de la información suministrada por el análisis de potencial electrostático como de aspectos termodinámicos como la energía de adsorción, se ha encontrado que la cobertura de azufre de 0.11, respecto a la monocapa, es la idónea tanto para que el clorobenceno se coordine de modo favorable, para la catálisis como para que exista abundancia de hidrógeno para la reacción, “hidrógeno spillover”. Por lo que, para esta cobertura óptima de azufre se puede decir que este tiene un papel protagónico como direccionador de la coordinación σ del clorobenceno y como promotor del “spillover hidrógeno”. Es de destacar que estos resultados se presentaron en el Congreso de Fisicoquímica Teórica y Computacional, Diciembre 2014, IVIC Altos de Pipe [95] y son coherentes con la información que encontramos respecto a la cobertura de azufre mínima lograda por carburos de molibdeno en condiciones de hidrodesulfuración HDS, tal y como se comentó en la introducción de este trabajo de tesis [40], donde se plantea que: en superficies de carburos de molibdeno expuestas a saturación total de tiofeno a 300° K, la posterior remoción del azufre incorporado a la superficie sólo es posible en un 89 % a 650° K y a 500 torr de H₂. De manera que aún en condiciones severas de temperatura y presión de hidrógeno, una vez expuestas las superficies de estos materiales a un proceso de sulfuración, las mismas mantendrán un mínimo de 0.11 de cobertura de azufre respecto a la monocapa. Considerando el planteamiento citado y dado que la activación sulfurante o presulfuración que se está asumiendo implica una sulfuración de la superficie del carburo previa a la reacción de HDC, es de esperarse que las mismas condiciones de reacción llevan a la cobertura optima de azufre para la catálisis, puesto que es conocido que las condiciones de reacción para la HDC son muy parecidas a las de HDS.

4.11- Especies hidrogenadas en la superficie β -Mo₂C (0 0 1) sulfurada al 0.33 de cobertura de azufre y su reactividad planteada a partir del mapa de potencial electrostático.

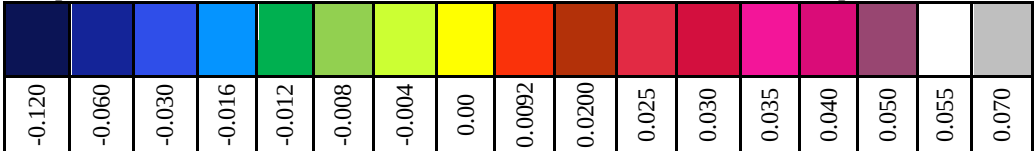
Una de las características más resaltantes que muestran los mapas de potencial electrostático de la tabla 4.13, correspondientes a las diferentes configuraciones para la ruptura y disociación de la molécula de hidrógeno sobre la superficie β -Mo₂C (0 0 1) sulfurada al 0.33 de cobertura de azufre y sin sulfurar, son las diferencias entre las dos especies de hidrógeno presentes; Mo-H y S-H. Para las especies del tipo M-H, presentes en las configuraciones dihidruros, para ambas superficies y heterolítica en la superficie sulfurada, la coloración del potencial electrostático se muestra como una mancha de color amarillo ligeramente tostado, lo cual es indicativo de un potencial electrostático ligeramente positivo, cuya magnitud es; 1.90×10^{-2} kJ/mol para el caso de estas especies en la superficie sulfurada y 1.40×10^{-2} kJ/mol para la superficie sin sulfurar. De manera que pese a que los H de los M-H que están concebidos como hidruros, se ha encontrado en este trabajo que estas especies poseen una carga ligeramente positiva, un poco más positiva para cuando la superficie esta sulfurada, por lo que podríamos considerar también de que se trata de especies de hidrógeno spillover [94].

Tabla 4.13.- Especies hidrogenadas en la superficie la superficie β -Mo₂C (0 0 1), sulfurada y su reactividad planteada a partir del mapa de potencial electrostático

Superficies	Configuración	Geometrías Optimizadas*	Mapas de SPE ****	E. de Ads. en eV
Sulfurada	Homolítica**			2,93
	Heterolítica **			0,23
	Diidruro***			-2,35
Sin Sulfurar	Dihidruro***			-3,21

* En los modelos de superficie empleados las esferas azules corresponden a átomos de molibdeno, las grises a átomos de carbón, y las amarillas a átomos de azufre y las blancas a átomos de hidrógeno. ** mostrado en vista de perfil para visualizar el aspecto de interés. *** mostrado en vista desde arriba para visualizar el aspecto de interés **** Mapa de SPE, V(r) (en kJ/mol) sobre un contorno de $\rho(\mathbf{r})$ de 0,001u.a. Las flechas de los mapas SPE señalan las especies hidrogenadas.

Escala de potencial electrostático asociado a los colores mostrados en los mapas SPE



Para el caso de especies S-H, de las configuraciones homolítica y heterolítica se puede observar que, según el color que muestra el correspondiente mapa de potencial electrostático, gris con un contorno blanco, es indicativo de especies altamente ácidas, tipo protón, tal y como lo confirma el valor máximo del potencial asociado a estas especies: 7.10×10^{-2} kJ/mol en configuración homolítica y 7.48×10^{-2} kJ/mol para la configuración heterolítica. Cabe destacar que estas especies S-H, también están presentes cuando la cobertura de azufre es 0.11 y presentan un mapa de potencial electrostático análogo, con lo que se espera que tengan un comportamiento químico equivalente al descrito, para cuando estas especies (S-H) están presentes a coberturas de azufre de 0.33, esto es los H de los S-H, consisten también en especies altamente ácidas, tipo protón.

Estos resultados plantean que las especies Mo-H y S-H deben de tener un comportamiento químico diferente. Las especies S-H se perfilan como más reactivas ante moléculas que presenten sitios de cierta basicidad, como es el caso del clorobenceno en nuestro estudio. Además el hecho de que estén más expuestos en la superficie los hace estar más disponibles para reaccionar. A partir del análisis se pudiera esperar que a coberturas de azufre de 0.33 los H de los S-H pudieran tener un papel relevante en la hidrogenación de compuestos en reacciones de hidrotratamiento catalítico.

4.12-Semejanzas entre el carburo de molibdeno sulfurado y el sulfuro de molibdeno carburado en la formación superficial de especies del tipo MoC_xS_y o MoS_xC_y

A lo largo del desarrollo de esta tesis uno de los principales aspectos que se ha abordado es la búsqueda de una explicación teórica al incremento de la actividad catalítica

en HDC, que se ha encontrado experimentalmente con catalizadores másicos de carburo de molibdeno cuando han sido sometidos a un pretratamiento sulfurante, respecto a catalizadores que no han tenido ese pretratamiento o que han tenido en su lugar un tratamiento reductor [50]. El pretratamiento sulfurante lleva a la formación de una especie o fase mixta del tipo MoC_xS_y a nivel superficial, aspecto que fue corroborado a partir del análisis de difracción de rayos X, posterior a la sulfuración y a la reacción de HDC, cuyos resultados indican que el másico está conformado por $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, mientras que por análisis elemental se confirma la presencia de azufre (y por ende de una fase tipo MoS_2) en la superficie [50]. Por nuestra parte a partir del estudio teórico realizado se encontró que, la incorporación de azufre sobre superficies de carburo de molibdeno como el $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (0 0 1), es un proceso favorecido termodinámicamente, conforme a lo reportado [39].

Llama la atención que también se ha propuesto la formación de una fase del tipo MoS_xC_y en la cual queda expuesto carburo de molibdeno sobre el másico de en la superficie del MoS_2 , cuando es empleado en reacciones de HDS [97]. En esas condiciones se ha encontrado que los átomos de azufre en los bordes de MoS_2 son sustituidos por átomos de carbono formando enlaces del tipo Mo-C tipo carburo [97-99], lo cual lleva a la formación de una fase del tipo MoS_xC_y , en dicha superficie, lo cual ha sido corroborado por diversas técnicas de caracterización como difracción de rayos X del sincrotrón, EELS (Espectroscopia de pérdida de energía electrónica), HRTEM (Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución), y NEXFAS (Absorción de rayos X de capa fina cerca del borde) [98]. La información que aportó la técnica EELS fue crucial para distinguir el tipo de carbono estructural presente, arrojando que los átomos de carbono incorporado se

corresponden con el tipo carburo, lo cual posteriormente fue corroborado por la técnica NEXAFS.

A fin de complementar y contribuir con la comprensión del proceso de carburización del MoS_2 durante el desarrollo de la catálisis de HDS, Alba Vidal en su tesis de doctorado realizó el estudio de potencial electrostático de las superficies de MoS_2 y MoSC [78], donde se encontró que la acidez de los sitios metálicos, es mayor para el MoSC respecto al MoS_2 , (56,37 kJ/mol para el MoS_2 y 88,17 kJ/mol para el MoSC . Estos resultados de análisis de potencial electrostático son discutidos en la tesis mencionada [78] considerando que el efecto de los átomos de carbono en la fase MoSC consiste en proporcionar un arreglo estructural en el que los átomos de Mo estén coordinativamente insaturados y actúen como sitios ácidos de Lewis. Lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por Berhault y col. [98] y Glasson y col. [100] que proponen que la incorporación de átomos de carbono sobre el MoS_2 , para formar la fase MoS_xC_y produce un incremento en la actividad catalítica que se asocia, con un aumento de la acidez de los sitios activos. Si comparamos estos resultados con los obtenidos en esta tesis, donde partiendo de una superficie Mo_2C por sulfuración, cuando la cobertura de azufre es 0.11, respecto a la monocapa, se obtiene también una superficie del tipo MoS_xC_y cuyos sitios metálicos son de mayor acidez que la superficie inicial, se encuentran analogías que expresamos de manera gráfica en la tabla 4.14.

Tabla 4.14.-Formación de superficies tipo MoS_xC_y y sus características

Superficie inicial	+ Tratamiento	Superficie Final
	fisicoquímico	
MoS₂	carburizante	MoS_xC_y o MoC_xS_y
Mo₂C	sulfurante	
Características de las superficies respecto a la catálisis por hidrotratamiento		
- menor actividad en reacciones de hidrotratamiento - menor acidez de los sitios metálicos		- mayor actividad en reacciones de hidrotratamiento como HDS y HDC - mayor acidez de los sitios metálicos

Lo cual propone a superficies del tipo MoS_xC_y como superficies mucho más activas para reacciones de hidrotratamiento que las superficies iniciales; MoS_2 y Mo_2C . Lo que se ha explicado hasta ahora, a partir del análisis del potencial electrostático, que muestra un incremento de la acidez tipo Lewis de los sitios metálicos activos para la fase mixta generada, MoS_xC_y . Cabe destacar que la formación de la fase mixta superficial, tanto a partir del MoS_2 como del Mo_2C está favorecida termodinámicamente [78 y 40].

4.13.- Simulación molecular de la reacción HDC catalítica de Clorobenceno e H_2 en la superficie $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (0 0 1)

4.13.1.-Simulación molecular de la reacción HDC de clorobenceno e H_2 en fase gaseosa, sin catalizador

La simulación molecular se realizó siguiendo el procedimiento de búsqueda de los estados de transición (ET) para cada paso de la reacción descrito en el capítulo correspondiente a la metodología. Inicialmente se tomó como reacción de referencia, de

hidrodesclorinación catalítica de clorobenceno con H_2 en fase gaseosa, para formar benceno y cloruro de hidrógeno (sin la intervención del catalizador). Considerando que se trata de una reacción de sustitución aromática nucleofílica, se evaluaron tres posibles situaciones en las que la reacción puede ocurrir; a) que el grupo saliente quede del mismo lado por el que ingresa el nucleófilo, respecto al plano del anillo aromático, b) que el grupo saliente quede del lado opuesto por el que atacó el nucleófilo, respecto al plano del anillo aromático, c) que el grupo saliente quede a 90° respecto a la posición inicial del nucleófilo (al inicio el nucleófilo de un lado del anillo y al final el grupo saliente por encima del anillo).

La tabla 4.15 muestra los resultados encontrados para el estudio realizado, donde se encontró que de los casos estudiados el más factible es el caso en el que el grupo saliente queda del mismo lado por el que ingresa el nucleófilo, respecto al plano del anillo aromático, ya que fue el caso con la menor energía de activación. Sin embargo, cabe resaltar que todos los casos estudiados arrojaron resultados equivalentes respecto de la energía de la barrera de activación. Por otra parte el estado de transición mostró, como corresponde, una sólo frecuencia imaginaria.

Tabla 4.15.- Parámetros energéticos relacionados con la simulación molecular, mediante la búsqueda de ET de la HDC de clorobenceno en fase gaseosa para los tres casos considerados; a, b y c.

Parámetros/materiales de la reacción	Energías en eV para los casos en estudio		
	a (del mismo lado)	b (opuesto)	c (a 90°)
Reactivos Clorobenceno + H_2	-18761,36	-18761,36	-18761,36
Productos Benceno + HCl	-18761,96	-18761,99	-18761,83
Estado de Transición	-18758,50	-18758,43	-18758,71
Energía de activación	2,86	2,93	2,92
Frecuencia imaginaria (cm^{-1})	1588,24	2785,65	1588,07

La figura 4.10, muestra el diagrama energético de las especies involucradas en la reacción de declorinación de clorobenceno en presencia de hidrógeno molecular, para el caso a). La información asociada a esta gráfica se establecerá como referencia para la reacción de declorinación de clorobenceno, en ausencia de catalizador.

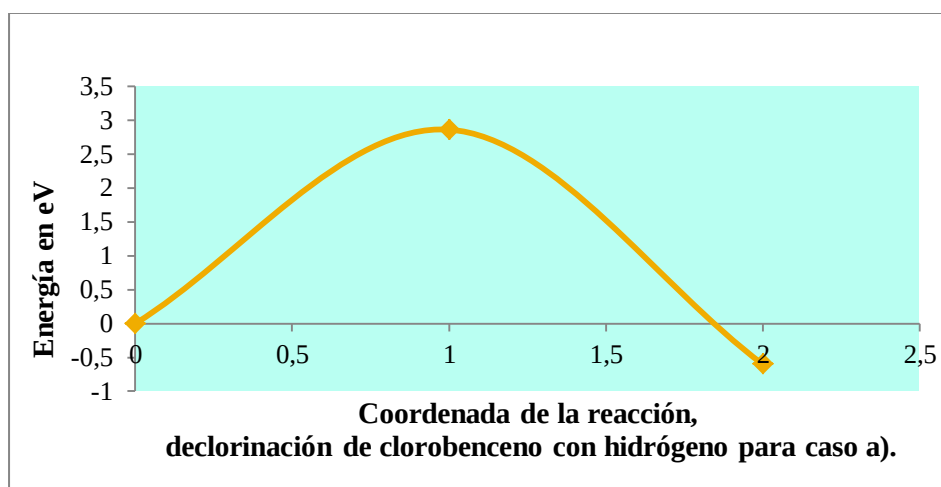


Fig.4.10. Diagrama energético de las especies involucradas en la reacción de declorinación de clorobenceno en presencia de hidrógeno molecular, para el caso a)

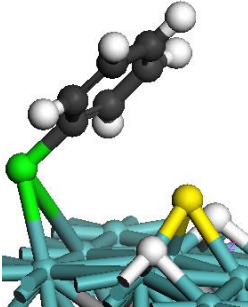
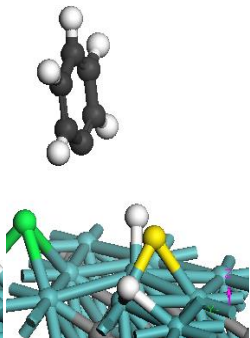
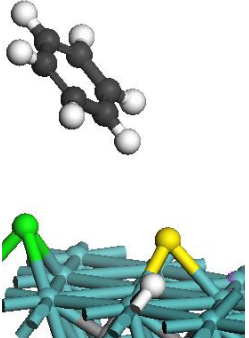
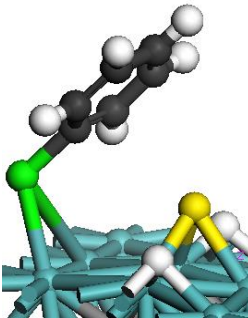
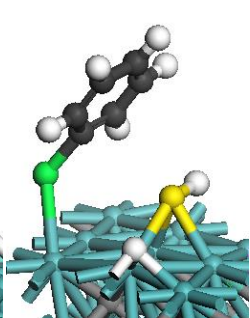
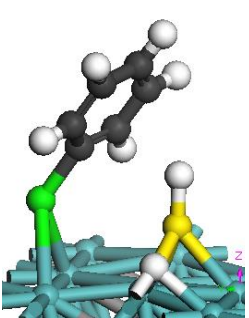
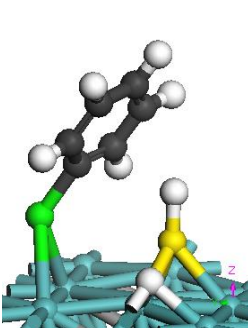
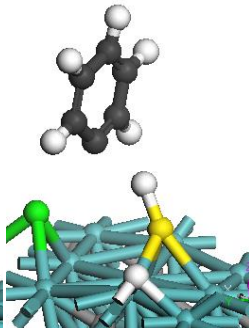
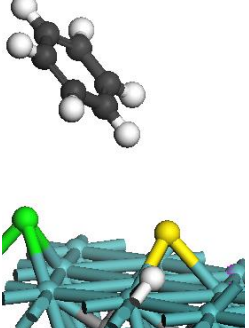
4.13.2.-Simulación molecular de la reacción de HDC catalítica de clorobenceno e H_2 en la superficie (0 0 1) del β - Mo_2C , 0.11 sulfurada

Para la simulación molecular del mecanismo de la HDC catalítica de clorobenceno sobre superficies de Mo_2C , se empleó como modelo la superficie (0 0 1) del β - Mo_2C con una cobertura de azufre de 0.11, considerando el papel direccionador del azufre que se observa en la misma hacia la coordinación tipo σ del clorobenceno y que a su vez está asociada a la activación del clorobenceno para la reacción de HDC. Como especies hidrogenantes se seleccionaron tanto hidruros, por haber resultado ser las especies cuya formación está más favorecida termodinámicamente, como hidrógenos asociados a grupos

S-H, por las potencialidades de reactividad de éstos que hemos encontrado en este trabajo, como agentes hidrogenantes en esta reacción. La reactividad química de estas especies hidrogenantes se puede estimar a partir de la visualización de los mapas de potencial electrostático mostrados en la tabla 4.13, respecto a especies del tipo $\underline{\text{H}}\text{-Mo}$ y $\underline{\text{H}}\text{-S}$, que aunque esta referido para coberturas de azufre de 0.33, la comparación es pertinente.

Por otra parte es importante tener presente que los cálculos moleculares correspondientes a esta sección, se realizaron con el programa CASTEP, también de material estudio y se asumió como modelo del mecanismo de reacción el de Langmuir-Hinshelwood. En este tipo de mecanismos los reactivos A y B reaccionan cuando están adsorbidos (y activados) sobre la superficie, al encontrarse por difusión de un centro activo a otro. Los resultados encontrados se muestran en la tabla 4.16. Como puede apreciarse en la columna correspondiente a los reactivos, se considera que el clorobenceno adsorbido en la superficie tiene dos opciones de hidrogenación, una desde un hidruro para dar directamente el producto (reacción directa) y otra a partir de un grupo S-H, intermediario, formado previamente a partir de la migración de un H del tipo $\text{Mo-}\underline{\text{H}}$ hacia un S vecino (mecanismo por etapas).

Tabla 4.16. Reactivos, ET y Productos de los mecanismos de reacción propuestos en la HDC de clorobenceno, sobre la superficie del β -Mo₂C (0 0 1) 0.11 sulfurada con sus respectivas Ea calculadas

Mecanismos		Reactivos*	ET*	Productos*	Ea (eV)
Mecanismo directo	Una sola etapa				1,52
Mecanismo por etapas	Etapa 0				2,13
	Etapa 1				0,45

*Estructuras Optimizadas

Para cada uno de estos mecanismos planteados se calculó los valores de las Energía de activación (Ea), tanto para el mecanismo el directo, que comprende una sólo etapa, como para el mecanismo por etapas, que comprende la etapa 0 (et₀) y etapa 1 (et₁), tal como se muestran en la tabla 4.16 y de forma grafica en la figura 4.11. Estos valores indican que desde el punto de vista energético el mecanismo de reacción favorecido es el de la reacción directa, el cual plantea una E_a de 1,53 eV, mientras que la reacción por etapas implica

superar una barrera de activación E_a de 2,13 eV correspondiente a la et_0 , paso difícil de la reacción. También se muestra en la tabla 4.16 las estructuras optimizadas de los estados de transición (ET), de las etapas de los mecanismos planteados. Los valores de E_a encontrados para los dos mecanismos propuestos para la reacción catalítica, son de menor magnitud que el encontrado para la reacción en fase gaseosa, tal como era de esperarse.

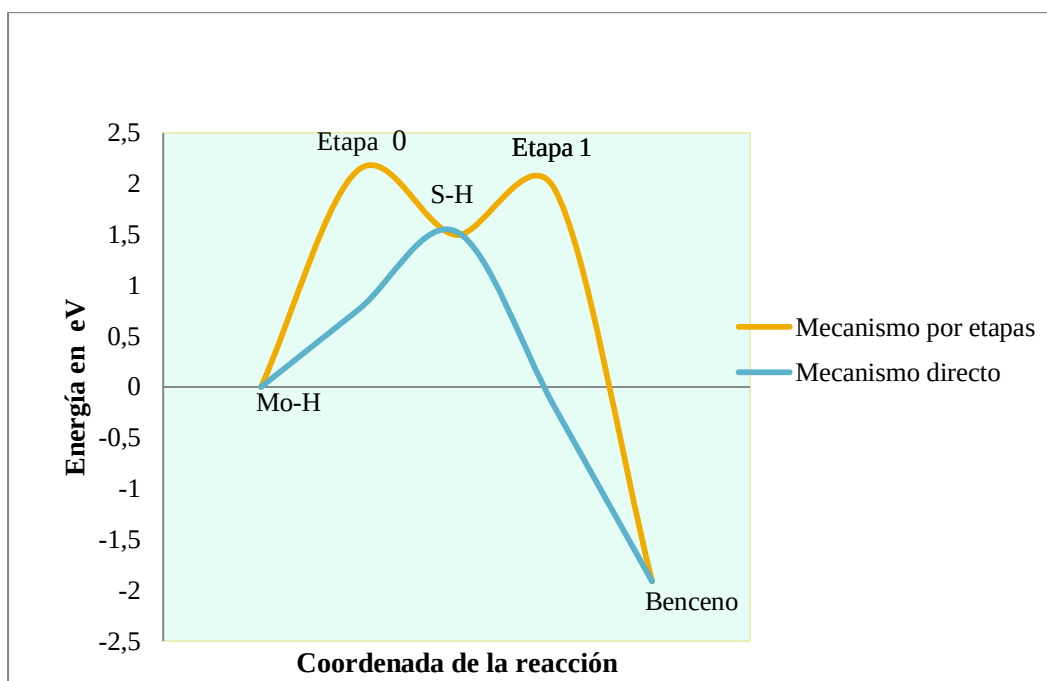


Figura 4.11. Mecanismos de reacción propuestos en la HDC de clorobenceno, sobre la superficie 0.11 sulfurada del β - Mo_2C (0 0 1)

El estudio mecanístico de esta reacción de HDC de clorobenceno sobre la superficie sulfurada de carburo de molibdeno, destaca la participación protagónica del azufre, por un lado, en lo que respecta a la coordinación σ del clorobenceno, lo cual aplica a ambos mecanismos planteados. Pero además, el azufre superficial pudiera tener un rol adicional si son los hidrógenos de los grupos S-H los responsables de la hidrogenación del sustrato, tal

como se plantea en el mecanismo por etapas, que si bien no es el mecanismo favorecido según los valores obtenidos de E_a obtenidos, pudiera ser el único que tuviera sentido, pues la existencia de los hidruros en estas superficies es dudosa, lo que está planteado es que una vez que se forman (favorablemente), rápidamente se transforman, en especies de hidrógeno móvil, denominado “hidrógeno spillover”, que por tratarse de superficies de carburo de molibdeno tienen una gran tendencia a migrar internamente hacia el másico de la superficie (ocluidirse a la subsuperficie), por lo que no estarían disponibles para reaccionar con los sustratos, tal como fue recientemente verificado por el grupo de Rocha [96]. Por todo lo cual se plantea que el azufre superficial puede servir como capturador, “scavenger”, de los propuestos hidrógenos móviles que migran a la subsuperficie [20], constituyéndose así los S-H en una fuente de hidrógeno superficial, que serían los responsables de hidrogenar los sustratos, tal como se plantea en el mecanismo por etapas.

La participación dual comentada sobre el papel del azufre en la HDC catalítica de clorobenceno sobre la superficie (0 0 1) del β - Mo_2C , 0.11 sulfurada, explicaría el considerable aumento encontrado de la actividad catalítica con la sulfuración de la superficie.

No obstante se debe tener presente que en la investigación realizada se ha planteado una razón adicional para explicar el aumento de la actividad catalítica con la sulfuración. Se trata del incremento de acidez de los sitios metálicos que presenta la superficie (0 0 1) del β - Mo_2C , con una cobertura de azufre de 0.11, que se encontró a partir del análisis del mapa de potencial electrostático de éstas, fig 4.8 y tabla 4.9, que según lo reportado [94] sería responsable de ocasionar un incremento del “hidrógeno spillover”, que explicaría el aumento en la actividad catalítica con la sulfuración. Este planteamiento es coherente con la

ejecución del mecanismo directo e implica una mayor disponibilidad de “hidrógeno spillover” en la superficie, lo cual pudiera contrarrestar la migración y la oclusión del hidrógeno a la subsuperficie, que va en detrimento de la actividad catalítica, tal como se ha planteado en trabajos previos [94, 96].

Así como nosotros hemos propuesto múltiples roles para el azufre en la promoción de la actividad catalítica de la HDC de clorobenceno sobre la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C 0.11 sulfurada, en un trabajo previo estas funciones también han sido consideradas para el fósforo, en el fosfuro de níquel cuando éste se emplea en reacciones de hidrodesulfuración, en comparación con otros catalizadores en base al níquel [40]. En este trabajo se le atribuye al fósforo la disminución del número de sitios activos, con lo que se reduce el riesgo de envenenamiento del catalizador como así también la promoción de la disociación de los reactivos, mitigando la fuerza de los enlaces con los productos, lo que favorece el ciclo catalítico.

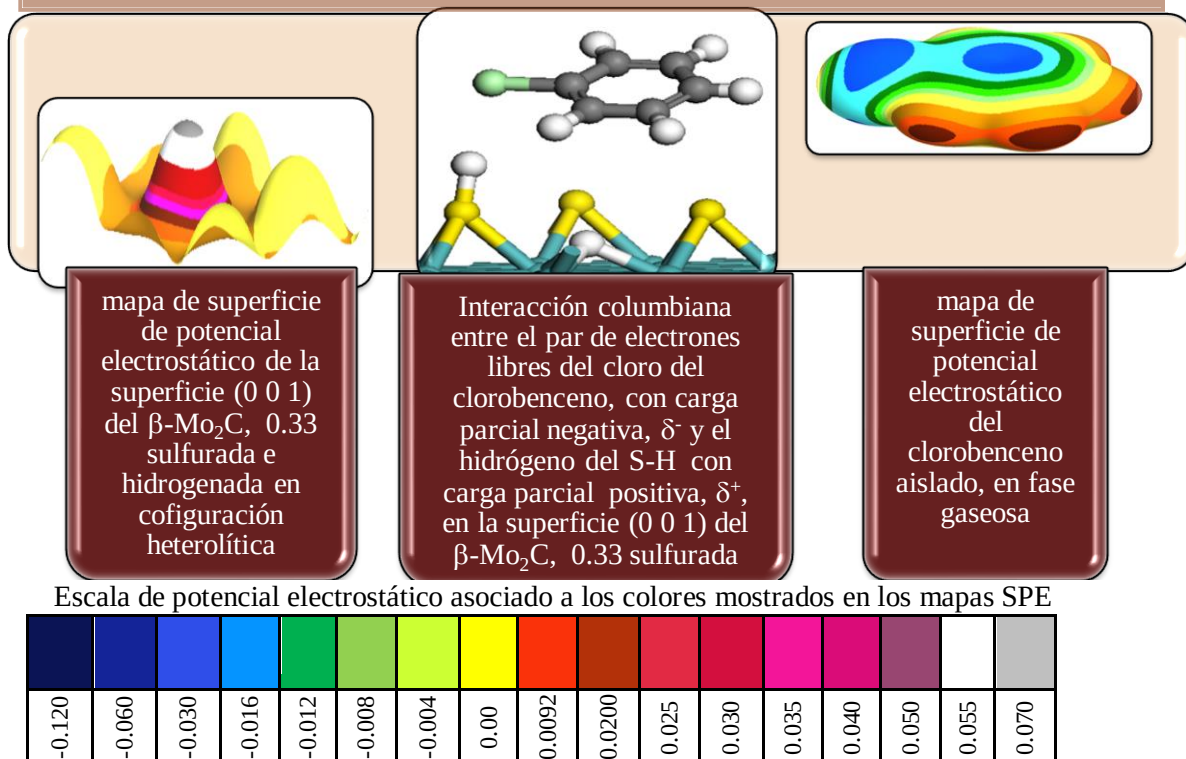
Cabe destacar que buena parte de estos últimos resultados, correspondientes a la simulación molecular de la reacción de HDC catalítica de clorobenceno en la superficie 0.11 sulfurada del (0 0 1) del β -Mo₂C, los hemos reportados recientemente [101-103]

4.13.3.- Simulación molecular de la reacción de HDC catalítica de clorobenceno e H₂ en la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C, 0.33 sulfurada.

Se plantea otro mecanismo para la reacción de HDC de clorobenceno cuando la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C, tiene una cobertura de azufre de 0.33. La propuesta surge en base a los resultados de los mapas de superficie de potencial, tanto de las especies hidrogenadas en la superficie de β -Mo₂C (0 0 1) sulfurada que se muestran en la tabla 4.13,

como del clorobenceno en fase gaseosa, mostrado en la figura 4.5. Del análisis en simultáneo entre mapas de potencial electrostático, se aprecia una gran tendencia a reaccionar para las especies de hidrógeno del tipo S-H, con carga parcial bastante positiva, lo que sugiere que se trata de un hidrógeno ácido, tipo protón, tal y como se visualiza en el mapa de SPE con un color gris con contorno blanco, con el cloro del clorobenceno con carga parcial bastante negativa (atribuida al par de electrones no compartidos), que se muestra con un color azul intenso y oscuro, en base a los principios de reactividad ácido-base. La tendencia de reaccionar entre estas especies se ve reforzada por el resultado de la optimización geométrica, tal como se muestra en la imagen central de la figura 4.12, donde se aprecia el acercamiento entre estas especies, aunado a alargamiento de los enlaces químicos de los materiales de partida asociados es decir enlaces S-H y Cl-C, lo cual fue medido para el caso del S-H aumento de 1.308 Å a 1.380 y para el caso del enlace Cl-C aumento de 1.750 a 1.765. Se debe tener presente que para esta cobertura de azufre de la superficie del carburo, 0.33 debe ser difícil, tal como se comentó, el acceso del clorobenceno a los sitios metálicos superficiales, por lo que en las condiciones simuladas tiene mucho sentido que ocurra la interacción planteada inscrita en un mecanismo del tipo Eley-Rideal.

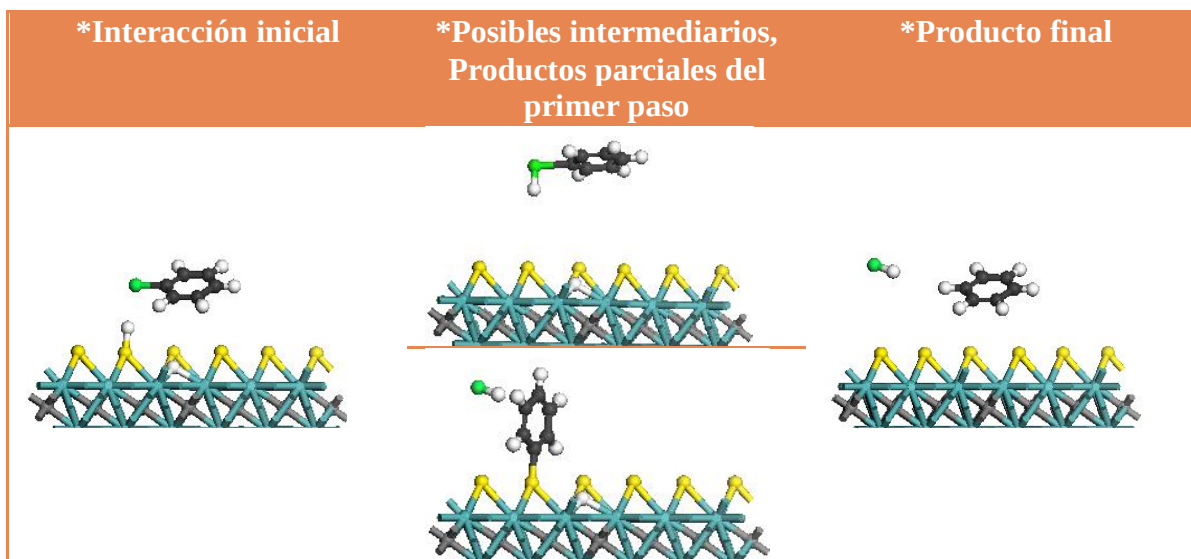
Fig. 4.12- Interacción coulombiana entre el par de electrones libres del cloro del clorobenceno, con carga parcial negativa, δ^- y el hidrógeno del S-H con carga parcial positiva, δ^+ , en la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C.



A partir de esta primera interacción se plantean dos posibles vías de reacción, tal como puede apreciarse en la tabla 4.17, una lleva a la protonación del clorobenceno, formando el clorobenceno protonado, por el lado del cloro, (especie que se incluyó en la tabla 4.4, respecto a las posibles maneras de reaccionar el clorobenceno en superficie caso c, que plantea la activación del clorobenceno tanto por el alargamiento del enlace Cl-C, como la transformación geométrica sufrida), que posteriormente debe reaccionar con una especie de hidrógeno tipo hidruro, a manera de recuperar la neutralidad eléctrica, para formar los productos de la reacción; benceno y de HCl. La otra vía de reacción consiste en que luego de la interacción del clorobenceno con el H del S-H, se forme directamente HCl

y un intermediario, el ion bencenio ($C_6H_5^+$) coordinado al azufre inicialmente del S-H, para formar S-bencenio en la superficie.

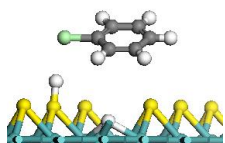
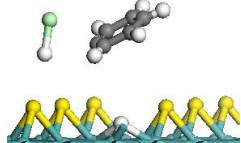
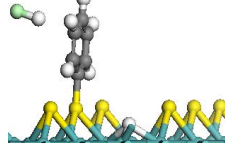
Tabla 4.17.-Posibles vías de reacción propuestos en la HDC de clorobenceno, sobre la superficie del β - Mo_2C (0 0 1) sulfurada al 0.33 de cobertura de azufre



*Estructuras optimizadas

Este último mecanismo también fue simulado, pero sólo el paso señalado que conduce al intermediario bencenio, que se perfila como el paso difícil de la reacción y que luego por hidrogenación, probablemente por parte de un H del tipo Mo-H, se desorba como benceno. Cabe señalar que en el presente estudio mecanístico, se empleó una supercelda el doble que las utilizadas hasta ahora y los resultados se muestran en la tabla 4.18 y en la figura 4.13. La Ea obtenida para este mecanismo fue de 1,89 eV, valor que es comparable con los obtenidos por los mecanismos planteados para la superficie sulfurada a 0.11 y menor al obtenido para la reacción en fase gaseosa, sin catalizador que fue de 2,86 eV.

Tabla 4.18. Reactivos, ET y Intermediarios o productos parciales del primer paso del mecanismo que lleva a la formación del S-bencenio, en la reacción de HDC de clorobenceno, sobre la superficie del β -Mo₂C (0 0 1) sulfurada al 0.33 e hidrogenada (S-H, Mo-H) con su respectiva Ea calculada.

Geometrías optimizadas			
Reactivos	ET Primer paso	Producto del primer paso (Intermediario Bencenio)	Ea (eV) Primer paso
			1,89

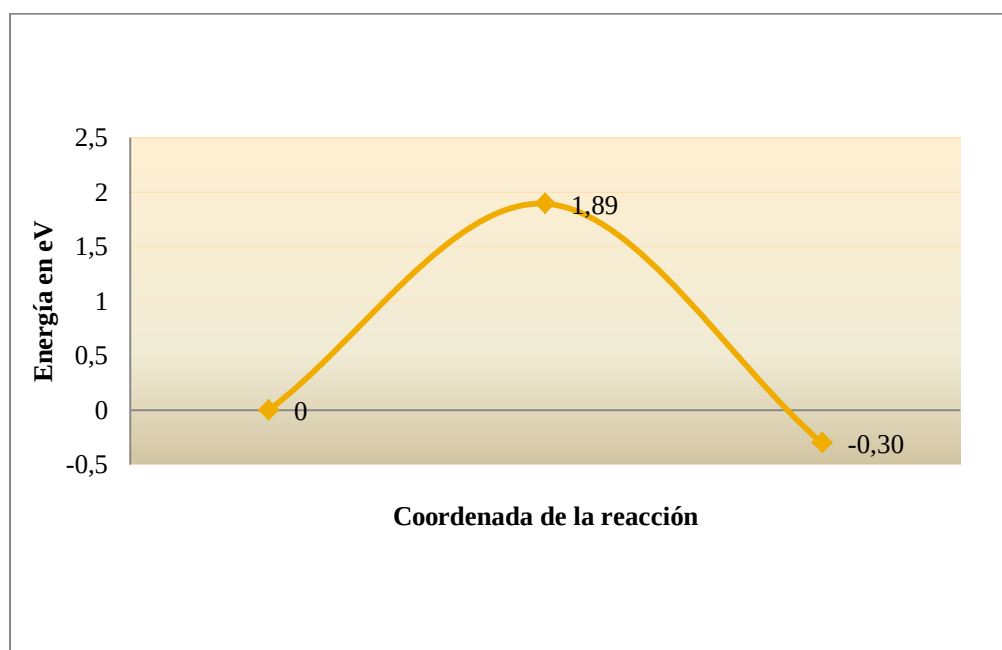


Fig. 4.13. Diagrama energético para el primer paso del mecanismo de HDC de clorobenceno, que lleva a la formación del S-bencenio como producto parcial o intermediario, sobre la superficie β -(0 0 1) Mo₂C sulfurada al 0.33 e hidrogenada (S-H, Mo-H)

5. CONCLUSIONES

- A partir de los datos cristalográficos se construyeron y se optimizaron los modelos de cristales de carburos de molibdeno, tanto ortorrómbicos y hexagonales. A estos sólidos se les realizaron los cortes de los planos de Miller señalados, a manera de obtener las superficies deseadas, $(0\ 0\ 1)$ y $(1\ 0\ 0)$ para la hexagonal y la $(0\ 0\ 1)$, $(1\ 0\ 0)$ y $(0\ 2\ 1)$ para la ortorrómbica.
- Se seleccionaron las superficies $(0\ 0\ 1)$ tanto de la hexagonal como la ortorrómbica, de Mo_2C , dado que se encontramos que estas superficies son más estables que las $(1\ 0\ 0)$ respectivas. Adicionalmente se trabajó con la superficie $(0\ 2\ 1)$ ortorrómbica, debido de la estabilidad mostrada por ésta en condiciones de hidrosulfuración en un estudio realizado previamente en el laboratorio. De estas superficies seleccionadas se obtuvo un grupo de ellas sulfuradas y otras sin sulfurar.
- Los resultados del estudio de adsorción y disociación tanto de hidrógeno como de clorobenceno, realizadas sobre las superficies seleccionadas de Mo_2C , sulfuradas y sin sulfurar, mostraron que:
 - Las superficies estudiadas de Mo_2C sulfuradas y sin sulfurar, mostraron un comportamiento análogo en lo que corresponde tanto a la adsorción y activación de hidrógeno como de clorobenceno.
 - En cuanto al hidrógeno se encontró que:
 - De las configuraciones estudiadas la de mayor estabilidad termodinámica fue la de hidruros o dihidruros y que esta tendencia no se modifica con la sulfuración de la superficie. Sin embargo la E.

ads. relacionada para los hidruros en las superficies no sulfuradas se asocia a procesos ligeramente más exotérmicos respecto a las superficies sulfuradas.

- Para el caso de las superficies sulfuradas la estabilidad termodinámica respecto de la configuración de hidrógeno es: dihidruros > heterolítica > homolítica.

○ En cuanto al clorobenceno se encontró que;

- En las superficies sin sulfurar el clorobenceno se coordina de modo π de forma irreversible, mientras que en las superficies sulfuradas se coordina de modo σ con energías de adsorción más discretas que permiten el mantenimiento del ciclo catalítico. Sin embargo un porcentaje alto de sulfuración desfavorece la adsorción σ .
- La E. ads. de la coordinación π es más exotérmica que la σ . La E. Ads. de la coordinación π se asocia a procesos irreversibles, mientras que la σ se asocia a procesos reversibles.

Todo lo cual sugiere que la mejora de la actividad catalítica en HDC con la sulfuración, para compuestos aromáticos clorados, está relacionada con su efecto en la adsorción y activación de ClBz y no con la activación de hidrógeno.

- Los resultados del estudio del efecto de la cobertura de azufre en la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C, sobre la adsorción del clorobenceno y la acidez de los sitios

metálicos, mostraron que la cobertura de azufre idónea es la de 0.11 respecto a la monocapa, puesto que se encontró para ella que:

- los sitios metálicos presentan una acidez mayor respecto a la superficie sin sulfurar que se relaciona con un incremento del hidrógeno spillover, lo cual a su vez promueve el rendimiento de la HDC.
- El clorobenceno se adsorbe de modo σ con una E_{Ads} favorable y asociada con procesos reversibles que favorecen la catálisis.
- El estudio del mecanismo de esta reacción de HDC, realizado en la superficie del β - Mo_2C sulfurada al 0.11, plantea que la reacción procede por un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood y puede seguir dos mecanismos de reacción uno directo (E_a 1,52 eV) y otro por etapas (E_a 2,13 eV). Como puede apreciarse desde el punto de vista energético esta favorecido el mecanismo directo. En ambos mecanismos la participación del azufre es fundamental para que el clorobenceno se coordine de manera adecuada para su efectiva hidrogenación.
- También se plantea otra opción mecanística para la reacción de HDC de clorobenceno cuando la superficie (0 0 1) del β - Mo_2C , tenga una cobertura de azufre cercana al 0.33. Esta alternativa consiste un mecanismo del tipo Eley-Rideal y se inicia a partir de una interacción importante entre un H ácido de un grupo S-H de la superficie con una molécula de clorobenceno, en estado gaseoso. Luego la reacción puede tomar dos caminos, que llevan a la obtención de los productos finales de la reacción, HCl y benceno. Se realizó un estudio de estado de transición, para uno de los caminos de reacción, encontrándose, una E_a de 1,89 eV, valor que

es comparable con los obtenidos en los mecanismos propuestos para la superficie sulfurada a 0.11, y menor al obtenido para la reacción en fase gaseosa, sin catalizador que fue de 2,86 eV, como es de esperarse.

- En la investigación realizada se encontraron varias razones que explican como la sulfuración de la superficie (001) del β -Mo₂C puede incidir en un aumento de la capacidad catalítica en HDC de compuestos aromáticos clorados como el clorobenceno y los BPCs, estas son:
 - Los azufres superficiales promueven o direccionan a la coordinación σ del clorobenceno asociada a procesos reversibles, mientras que evitan la coordinación π asociada a la adsorción irreversible y por ende a la carbonización de la superficie.
 - Los azufres superficiales permiten la formación de los grupos S-H con lo que pueden funcionar como capturadores de hidrógeno móvil evitando su migración a la subsuperficie. Estos grupos también pueden participar directamente en la hidrogenación del clorobenceno.
 - Los azufres superficiales de la superficie (0 0 1) del β -Mo₂C 0.11 sulfurada, llevan a que los sitios metálicos superficiales aumenten su acidez y con ello ocurra un incremento del hidrógeno spillover, relacionado con la promoción de la catálisis en reacciones de hidrotratamiento.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Erickson M., Analytical chemistry of PCBs, second ed., CRC Press, Boca Raton, 1997, pp. 1-96
- [2] Blais J., Schindler D., Muir D., Kimpe L., Donald D., Rosenberg B., Nature 395 (1998) 585.
- [3] Bifenilos Policlorados ([http:// es. Wikipedia.org/wiki/Bifenilos_policlorinados](http://es.Wikipedia.org/wiki/Bifenilos_policlorinados))
- [4] G. Ross, The public health implications of polychlorinated biphenyls(PCBs) in the environment, *Ecotoxicology and environment Safety* 59 (2004) 275-291.
- [5] K. Breivik, A. Sweetman, J. Payna, K. Jones, Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners-a mass balance approach:1. Global production and consumption, *Science of the Total Environment* 290 (2002)181-198.
- [6] Inventory of world-wide PCB destruction capacity; second issue, 2004. The Environment Programme of the United Nations (http://www.chem.unep.ch/pops/pcb_activities/pcb_dest/PCB_Dest_Cap_SHORT.pdf).
- [7] Survey of currently available nonincineration PCB destruction technologies; first issue, 2000. The Environment Programme of the United Nations (<http://www.chem.unep.ch/pops/pdf/surveypcb/PCBdesteng.pdf>)
- [8] PNUD, MARN, USB. “Manual técnico para el Manejo de los Bifenilos Policlorados BPC’s”.(2004). Venezuela.
- [9] CONAMA, UNEP Chemicals. “Manual de Chile sobre el Manejo de los Bifenilos Policlorados (PCBs; Askareles): un estudio de caso sobre la aplicación de guías”. Chile, (2004).

- [10] MARN. "Informe Preliminar de Inventario sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes". Venezuela. (2005).
- [11] Beroes, Maria Eugenia. "Informe Ciudadano de la situación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes en Venezuela". Fundación Agua Clara. Venezuela, (2006).
- [12] Oxley J., Mdleleni M., Suslick K., *Catalysis Today* 88(2004)139-151
- [13] Gryllecwicz G., Storlarki, S., Gryllecwicz S., Klijanienko A., Piechocki W., Hoste S., Van Driessche I., Carleer R., Yperman J., *Chemosphere* 62(2002) 135-141.
- [14] Keane M., *Environ. Bus. Mag.* 70 (2001) 12.
- [15] La Pierre, Guczi L., Kranich W., Weiss A., *Journal of Catalysis* 52 (1978) 230-238.
- [16] Murena F., Schioppa E., *Appl. Catal. B: Environ.*, 27 (2000) 257-267.
- [17] Murena F., Gioia, *Appl. Catal. B: Environ.*, 38 (2002) 39-50.
- [18] Murena F., Gioia F., *Appl. Catal. A: General*, 271 (2004) 145-151.
- [19] Janiak T., Blazejowski J., *Appl. Catal. A: Gen.*, 271 (2004) 103-108.
- [20] Furimsky, E. *Appl. Catal. A: Gen.* 240, (2003), 1-28.
- [21] Sajkowski D., Oyama S. T., *Appl. Catal. A: Gen.* 134, (1996), 339-349.
- [22] Dolce G.M., Savage P.E., Thompson L.T., *Energy Fuels* 11(1997) 668-675.
- [23] Nagai M., Miyao T., Tuboi, *Catal. Lett.* 18 (1993)9-14
- [24] Storms E. K., *The refractory carbides*, Academic Press, New York, 1967.
- [25] Toth L. E., *Transition metal carbides and nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [26] Shakelford J. F., *Introduction to materials science for engineers*, 2da ed., Macmillan, New York, 1988.
- [27] Oyama S.T., *Catal. Today*, 15(1992) 179-200
- [28] Kemper C. P., Fries R. J., *Anal. Chem.* 32, (1960) 1898-1905.
- [29] Parthé E., Sadagopan V., *Acta Crystallogr.* 16, (1963) 202-210

- [30] Epicier T., Dubois J., Esnouf C., Fantozzi G., *Acta metall.* Vol.36, N°8 (1988) 1903-1921.
- [31] Rocha, S.; Rocha, A.; Teixeira, V. *Appl. Catal. A: Gen.* 379, (2010), 54-60
- [32] Oxley J., Mdleleni M., Suslick K., *Catalysis Today* 88(2004)139-151
- [33] Consuegra, P. Patterson, M. Keane, *Appl.Catal. B.* 65 (2006) 227-239
- [34] Del Toro R., Minichini M., Betancourt P., Brito J., *Faraute Cien. Y Tec.*, 4 (2) (2009) 7-17.
- [35] Jujjuri S., Cárdenas-Lizana F., Keane M-A., *J Mater Sci.* 49 (2014) 5406–5417
- [36] Sundaramurthy V., Dalai A., Adjaye J., *Appl.Catal. B: Environ.* 68 (2006) 38-48
- [37] Sundaramurthy V., Dalai A., Adjaye J., *Appl. Catal. A: Gen.* 311, (2006), 155-163.
- [38] Sundaramurthy V., Dalai A., Adjaye J., *Catalysis Today* 125(2007) 239-247.
- [39] Liu P., Rodríguez J., Muckerman J.T., *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 239 (2005) 116–124.
- [40] Liu P., Rodríguez J., Asacura T., Gomes J., Nakamura K., *J.Phys.Chem. B.* 109, (2005) 4575-4583
- [41] Sajkowski D., Oyama S. T., *Appl. Catal. A: Gen.* 134, (1996), 339-349.
- [42] Nagai M., Tomiaga H., Abe R., Omi S., *Fuel Chemistry Divisio Preprints* 48 (2003) 1, 185-186.
- [43] Puello-Polo E., Ayala M., Brito J., *Catalysis Communications* 53 (2014) 9–14
- [44] Sun M., Adjaye J., Nelson A., *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 131-143
- [45] Jalowiecki L., Aboulaz A., Kasztelan S., Grimblot J., Bonelle J.P., *J, Catal.*, 120 (1989) 108.
- [46] Hensen E.J.M., Brans H.J. A., Lardinois G. M. H. J., de Beer V. H. J., van Veen J.A.R., van Saten R. A., *J.Catal.* **192** (2000) 98.

- [47] Cristol S., Paul J. F., Payen E., Bougeard D., Clémendot S., Hutschka F., *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 11220
- [48] Bollinger M. V., Jacobsen K. W., Nørskov J. K., *Phys. Rev. B* **67**, 085410 (2003)
- [49] Wen X.-D, Zeng T., Teng B.-T., Zhang F.-Q., Li Y.-W., Wang J., Jiao H., *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 249 (2006) 191–200.
- [50] Del Toro R., Tesis de doctorado en química. IVIC-CEA. (2011)
- [51] J.S. Schlatter, S. T. Oyama, J.E. Metcalfe III, J. M. Lambert Jr., *Ind Chem. Res.* 27 (1988) 1648.
- [52] Leach A.R., *Molecular Modelling, Principles and Applications*. 2° ed. Prentice Hall, Pearson Education Limited (2001).
- [53] Blanco J., Linarte R., *Catálisis: Fundamentos y aplicaciones industriales*. Trillas, México (1976).
- [54] Farrauto R.J., Heck R. M., *Catalysis Today*, 55 (2000) 179-187
- [55] Dronskowski R., *Computational Chemistry of Solid State Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 1° ed. 2005, reprint 2007.
- [56] Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*. Eighth Edition. Wiley. (2005) 3-4
- [57] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 2° ed., McGraw-Hill, New York, (1989).
- [58] Hohenberg H., Kohn W., *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- [59] Parr R. G., Yang W , *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1988) .
- [60] Perdew J. P., *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [61] Becke A. D., *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.

- [62] Perdew J. P., Chevary J. A. , Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson , Singh D. J. , Fiolhais C., *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [63] Lee C., Yang W., Parr R. G., *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [64] Harris J., *Phys. Rev. A* **29** (1984) 1648.
- [65] Becke A. D., *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [66] Kordesch M. E., Stenzel W., Conrad H. , Weaver M., *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1878.
- [67] Davidson E.-R., Chakravorty S., *Theor Chim Acta.* 83 (1992) 319-330
- [68] Gadre S. R., Shirsat R. N., “Electrostatics of Atoms and molecules”, Universities Press, (2000).
- [69] Gadre S. R., Kulkarni S. A., Shrivastava I. H., *J. Chem. Phys.* **96**, (1992) 5253
- [70] Gadre S. R., Pathak R. K., *Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci).* **102**, (1989)18
- [71] Politzer P., Truhlar D. G., “Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials”, Plenum: New York, (1982).
- [72] Murray J. S., Sen K. D., “Molecular Electrostatic Potential: Concepts and Applications”, Elsevier. Amsterdam. (1996).
- [73] Orozco M., Luque F. J., “Theoretical and Computational Chemistry Series”, **3**, 181, (1996).
- [74] Aray Y., Marquez M., Rodríguez J., Coll S., Simón-Manso Y., González C., Weitz D. A., *J. Phys. Chem. B.*, **107**, (2003) 8946
- [75] Tal Y., Bader R. F. W., Erkkü J. , *Phys. Rev. A.* **21**, (1980)1
- [76] Keith T. A., Bader R. F. W., Aray Y., *Inter. J. of Quantum Chemistry*, **57**, (1996)183
- [77] Sjöberg P, Politzer P., *J. Phys. Chem.* **94**, (1990) 3959
- [78] Vidal Alba. Tesis de doctorado en química. IVIC-CEA. (2009)

- [79] Levine I.N., *Fisicoquímica, Volumen 2, Madrid: McGraw-Hill. (1996), ISBN 84-481-0617-2.*
- [80] Levine I.N., *Química Cuántica, 5^{ta} ed., Madrid: Prentice may Inc. (2001).*
- [81] Young D., *Computational Chemistry, Wiley- InterScience Inc. New York, (2001)*
- [82] Henkelman G., Uberuaga B. P., Jónsson H. , *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 9901.
- [83] <http://www.accelrys.com/products/mstudio/modeling/dmol3.tml>
- [84] Delley B., *J. Chem. Phys.*, **113**, (2000) 7756.
- [85] Perdew J. P., K. Burke, Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **77**, (1996) 3865.
- [86] Aray Y., Rodríguez J., Vega D., *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From DNA to Solid and Drug Design*, C. F. Matta and R. J. Boyd (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, (2006).
- [87] Cai T. , Song Z., Rodríguez J. A. , J. Hrbek, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004) 8886
- [88] <http://www.accelrys.com/products/mstudio/modeling/castep.html>
- [89] Piskortz W. , Adamski G., Kotarba A., Sojka Z., Sayaag C., Djéga-Mariadassou G., *Catalysis Today* **119**, (2007) 39-43.
- [90] Velásquez M., Coll D-S., Vidal A., Bastardo A., Rodríguez J., Del Toro R., Betancourt P., Brito J., Añez R., Aray Y. **XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis**. Santa Fé-Argentina. (2012).
- [91] Ren J., Wang J., Huo C-F., Wen X-D., Cao Z., Yuan S., Li Y., Jiao H., *Surface Science* **601**, (2007)1599–1607.
- [92] Tomiaga H., Nagai M., *Appl. Catal. A: Gen.* **343**, (2008) 95-103.
- [93] Velásquez M., Coll D-S., Vidal A., Bastardo A., Rodríguez J., Del Toro R., Betancourt P., Brito J., Añez R., Aray Y. **IV Congreso de Fisicoquímica Teórica y Computacional**. Altos de Pipe IVIC-Venezuela (2012).

- [94] Yang Q., Dai J., Li K., Chen J., *Chinese Journal of Catalysis*. 34 (2013) 1201- 1207
- [95] Velásquez M., Coll D-S., Vidal A., Bastardo A., Rodríguez J. **V Congreso de Fisicoquímica Teórica y Computacional**, Altos de Pipe IVIC-Venezuela (2014)
- [96] Oliveira R., Rocha A., Da silva V., Rocha A., *Applied Catalysis A: General* **469**, (2014) 139-145.
- [97] Kelty S.P. , Berhault G., Chianelli R.R. , *Appl. Catal. A: Gen.* 322(2007) 9
- [98] Berhault G. , Mehta A., Pavel A. C., Yang J., Rendon L. , Yacaman M. J., Araiza L.C., Moller A. D., Chianelli R. R. , *J. Catal.* **198**, (2001) 9.
- [99] Berhault G., Cota Araiza L., Duarte Moller A., Mehta A., Chianelli R.R., *Catal. Lett.* **78**, (2002) 81
- [100] Glasson C., Geantet C., Lacroix M., Labruyere F., Dufresne P., *J. Catal.* **212**, (2002) 76.
- [101] Velásquez M., Coll D-S., Vidal A., Bastardo A., Rodríguez J., Del Toro R., Betancourt P., Brito J., Añez R., Aray Y. **VII Congreso MERCOCAT, Congreso Mercosur de Catálisis**. Gramado-Brasil. (2013).
- [102] Velásquez M., Coll D-S., Vidal A., Bastardo A., Rodríguez J., Del Toro R., Betancourt P., Brito J., Añez R., Aray Y. **XIX Congreso Venezolano de Catálisis**. Maracaibo-Venezuela. (2013).
- [103] Velásquez M., Coll D-S., Vidal A., Bastardo A., Rodríguez J., Del Toro R., Betancourt P., Brito J., Añez R., Aray Y., *J. Comp Meth Sci Eng.* **14** :1-3 (2014) 169-177.