

INFORME TÉCNICO DE RESIDENCIA PROFESIONAL

INGENIERÍA BIOQUÍMICA

PRESENTA:

ROBINZON SILVESTRE DE LEON

NOMBRE DEL PROYECTO:

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE ETILENO
EN FASE GAS SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO

PERIODO DE REALIZACIÓN:

AGOSTO-DICIEMBRE 2014

ÍNDICE

Justificación	3
Objetivo	4
Hipótesis	4
Problemas a resolver	4
Marco teórico	4
Química computacional	4
Métodos de la química computacional	6
Niveles de teoría y funciones base	7
El etileno: la hormona vegetal del crecimiento	10
El dióxido de titanio como adsorbente	15
Procedimiento y descripción de las actividades realizadas	18
Actividades	18
Resultados y discusión	20
Conclusiones y recomendaciones	32
Competencias desarrolladas y/o aplicadas	33
Referencias bibliográficas y virtuales	33
Anexos	36

1. JUSTIFICACIÓN

El etileno es una hormona natural de maduración de las plantas que tiene numerosos efectos en el crecimiento, desarrollo y almacenamiento de frutas y hortalizas (Saltveit, 1999). El etileno es fisiológicamente activo a concentraciones extremadamente bajas, medidas en el rango de partes por millón o partes por billón. Actúa positivamente bajo condiciones controladas como agente de maduración, pero por el contrario, incluso una pequeña cantidad de etileno durante el transporte y almacenaje causan un deterioro más rápido de los productos frescos (Keller, 2013).

El impacto dañino del etileno sobre frutas, hortalizas y plantas ornamentales ha sido estimado debido a que causa pérdidas significativas de producto de entre 10 hasta 80% (Kader, 2003), lo cual sigue siendo un incentivo para investigaciones activas y para desarrollar herramientas que ayuden a mitigar este impacto. Una de las formas más fáciles de prevenir esta influencia perjudicial del etileno sobre cultivos percederos, y así prolongar su vida de anaquel, es remover el etileno del almacén y del ambiente de manipulación de los vegetales.

Remover el etileno de la atmósfera que rodea a los productos frescos sensibles al etileno es uno de los principales desafíos del manejo postcosecha de productos percederos para maximizar su frescura, calidad y vida de anaquel desde el campo de cultivo hasta la mesa de consumo. A pesar de que el origen del problema del etileno recae en el campo de la biología postcosecha, el metabolismo de las plantas y la bioquímica, las posibles soluciones pueden ser encontradas en el campo de la fotocatalisis, la adsorción y la ingeniería.

Una de las técnicas no destructivas para remover el etileno es la adsorción. El fenómeno de adsorción puede ser usado eficientemente para lograr un proceso de separación muy selectivo para remover cantidades pequeñas de un adsorbato. Sorprendentemente, a pesar del amplio interés en los procesos de tecnología de alimentos, no se encuentran publicados muchos resultados de la adsorción de etileno. Además, muy pocos documentos reportan cuestiones fisicoquímicas de la adsorción de etileno (Keller, 2013).

Es debido a lo anterior que el presente trabajo analiza la adsorción de etileno sobre dióxido de titanio desde el punto de vista teórico con el objetivo de generar información acerca de este

proceso, ya que no existen trabajos publicados que reporten una metodología para modelar teóricamente la adsorción de etileno sobre dióxido de titanio.

La metodología que se estableció y validó para este proyecto, podrá ser utilizada para otros sistemas que involucren un adsorbente sólido y un contaminante en fase gas. Podría utilizarse también para comparar el desempeño de varios adsorbentes ante un contaminante o la preferencia de un adsorbente por cierto contaminante.

2. OBJETIVO

Modelar el proceso de adsorción del etileno en fase gas sobre dióxido de titanio.

3. HIPÓTESIS

La adsorción de la molécula de etileno sobre dióxido de titanio se realiza en los sitios cercanos al átomo de titanio.

4. PROBLEMAS A RESOLVER

Establecer un mecanismo para controlar el contenido de etileno en un ambiente de almacenamiento de vegetales.

Modelar teóricamente la adsorción de etileno sobre una superficie de TiO_2 .

Validar la metodología para estudiar teóricamente el proceso de adsorción de etileno sobre TiO_2 con el fin de que pueda ser utilizado para modelar procesos similares.

5. MARCO TEÓRICO

5.1. Química computacional

La química teórica se define como la descripción matemática de la química. Cuando un método

matemático está suficientemente desarrollado como para que pueda ser automatizado para su implementación en una computadora se puede utilizar la química computacional. Su principal aplicación es para modelar sistemas químicos antes de sintetizar la molécula en el laboratorio y para mejorar la comprensión del comportamiento de las especies químicas. Hay algunas propiedades que se obtienen más fácil computacionalmente que por medios experimentales (Young, 2001).

La química teórica puede responder a las siguientes preguntas (Jensen, 2007):

- ¿Cuál arreglo geométrico de los núcleos corresponde a las moléculas más estables?
- ¿Cuáles son sus energías relativas?
- ¿Cuáles son sus propiedades?
- ¿Cómo interaccionan las diferentes moléculas?

Los átomos son una colección de partículas cargadas, núcleos positivos y electrones negativos. Al formular una representación matemática de las moléculas, es necesario definir un sistema de referencia de energía cero, que corresponde a aquel que tiene todos los núcleos y electrones a una distancia infinita entre ellos (Young, 2001).

La interacción entre las partículas se puede describir en términos de una fuerza o un potencial. A nivel atómico o molecular esa interacción resulta bien representada por la ecuación de Coulomb. La mecánica newtoniana ($F=ma$) se aplica para partículas “pesadas” o “que se mueven lentamente”. Las partículas ligeras tienen características de onda y de partícula y deben ser descritas por la mecánica cuántica. La mayor diferencia entre las mecánicas clásica y cuántica es que la primera es determinística y la segunda es probabilística (Jensen, 2007). La

mecánica cuántica (MC) es la descripción matemática correcta del comportamiento de los electrones. Puede predecir exactamente cualquier propiedad de un átomo o molécula, pero sus ecuaciones han sido resueltas exactamente solo para sistemas de un solo electrón.

5.2. Métodos de la química computacional

La ecuación de Schrödinger es la base de los métodos de la química computacional.

$$\hat{H}\Psi=E\Psi$$

Donde \hat{H} es el operador hamiltoniano, Ψ es la función de onda y E es la energía. La función de onda es una función de las posiciones del electrón y del núcleo. El problema puede simplificarse separando los movimientos del núcleo y del electrón. A esto se le llama la aproximación de Born-Oppenheimer (Young, 2001).

Si las soluciones se generan sin referencia a datos experimentales, los métodos se llaman *ab initio*. El término “*ab initio*” viene del latín y significa “desde el principio”. El tipo de cálculo *ab initio* más común es el llamado de Hartree-Fock (HF). La primera aproximación en este método es que considera que el movimiento de un electrón es independiente de la dinámica de los otros, lo que significa que todas las interacciones entre las partículas están tomadas en cuenta de una manera promediada. Esto es lo que se conoce como la teoría de Hartree-Fock. En este modelo, cada electrón se describe mediante un orbital y la función de onda total es un producto de orbitales (Jensen, 2007). El valor de la energía calculada tiende a un valor llamado “límite de Hartree-Fock” a medida que mejora el conjunto de funciones base. Las energías se calculan en unidades llamadas Hartrees. Una de las ventajas de este método es que rompe la ecuación de Schrödinger de muchos electrones en muchas ecuaciones más simples de un solo electrón.

La segunda aproximación en los cálculos de HF se debe al hecho de que la función de onda debe ser descrita mediante una función matemática, la cual se conoce exactamente para sistemas de un solo electrón. Las funciones utilizadas más frecuentemente son combinaciones lineales de orbitales gaussianos (GTO: Gaussian-type orbitals), por lo que la función de onda se forma de una combinación de orbitales atómicos o, más correctamente, de una combinación lineal de funciones base. Debido a esta aproximación, la mayoría de los cálculos de HF dan una energía calculada mayor que el límite de Hartree-Fock (Young, 2001).

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) se puede considerar como una mejora a la teoría de HF, en la que el efecto de la correlación electrónica de muchos cuerpos se modela mediante una función de la densidad electrónica, partiendo del hecho de que bajo ciertas condiciones existe una relación entre la energía de una molécula y su densidad electrónica.

Se puede añadir una correlación como una perturbación de la función de onda de Hartree-Fock. A esto se le llama la teoría de la perturbación de Møller-Plesset (MP). MP2 añade una cantidad mínima de perturbación (segundo orden), MP3 es de tercer orden, MP4 de cuarto orden. Las perturbaciones se agregan poco a poco, y se supone que al realizar una perturbación, el sistema perturbado puede ser descrito con base en el sistema anterior que no estaba perturbado.

5.3. Niveles de teoría y funciones base

Los cálculos de HF usan una expansión del conjunto de bases para expresar los orbitales

moleculares desconocidos en términos de las funciones conocidas. En principio, se puede utilizar cualquier tipo de funciones base: exponencial, gaussiana, polinomial, etc. Hay dos criterios para elegir las funciones base, el primero es que deben tener un comportamiento de acuerdo a la física del problema y el segundo es que deben facilitar el cálculo. A medida que el número de funciones base se incrementa, la exactitud de los orbitales moleculares mejora. El objetivo es minimizar la energía total como función de los orbitales moleculares.

En general, los cálculos *ab initio* dan buenos resultados cualitativos y pueden mejorar su exactitud a medida que las moléculas en estudio son más pequeñas. La ventaja de estos métodos es que eventualmente convergen en la solución exacta una vez que las aproximaciones se hacen suficientemente pequeñas.

El método de HF determina la función de onda que es energéticamente mejor (con un conjunto de bases dado). Para calcular la energía total con una "exactitud química" de ~1 kcal/mol, es necesario incluir correlación electrónica y un conjunto de bases grande, lo cual solo es computacionalmente posible para sistemas pequeños. La calidad de un cálculo está dada por el nivel de teoría (cuánta correlación electrónica se incluye) y el tamaño del conjunto de bases. La notación comúnmente utilizada es la introducida por Pople y se representa "nivel/bases".

Hay dos tipos de funciones base (también llamadas orbitales atómicos (AO, por sus siglas en inglés)): orbitales tipo Slater (STO, por sus siglas en inglés) y orbitales tipo gaussiano (GTO), que son los más utilizados. El conjunto de bases mínimo emplea la cantidad mínima necesaria para contener todos los electrones del átomo neutro. Así, para hidrógeno (y helio) esto significa una función *s*. Para la primera fila de la tabla periódica, dos funciones *s* (1*s* y 2*s*) y un conjunto

de funciones p ($2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$). Para los elementos de la segunda fila, tres funciones s ($1s$, $2s$ y $3s$) y dos conjuntos de funciones p ($2p$ y $3p$).

La siguiente mejora consiste en duplicar o triplicar el conjunto de bases mínimo, con lo que se produce otro tipo de funciones base: doble zeta o triple zeta. Luego, se combina el conjunto de bases completo (las primitivas) para dar un conjunto más pequeño formando una combinación lineal, a esto se le llama contracción del conjunto de bases. De esta manera, la denominación de las funciones base es:

3-21G: Los orbitales externos son una contracción de tres orbitales primitivos de tipo gaussiano, la parte interna es una contracción de dos y la parte externa de valencia está representada por uno solo.

6-31G: La parte externa es una contracción de seis orbitales primitivos, la parte interna de tres y la de valencia por uno.

6-311G: La parte externa es una contracción de seis orbitales primitivos y la capa de valencia tiene tres funciones representadas por tres, uno y uno orbitales primitivos.

A cada uno de estos conjuntos de bases se les puede añadir funciones de polarización y funciones difusas. Las difusas son normalmente funciones s y p y van antes de la G. Se denotan mediante + o ++; el primer + indica que se agregaron funciones s y p a los átomos pesados y el segundo + indica que se agregó una función s sobre el hidrógeno. Las funciones de polarización se indican después de la G mediante * o las letras d y p entre paréntesis según se agreguen

sobre orbitales tipo d o p (Jensen, 2007).

La elección del conjunto de bases tiene efecto en el costo computacional del cálculo, por lo que se busca, de acuerdo a los objetivos, la mejor combinación de nivel de teoría, conjunto de bases y recursos disponibles.

5.4. El etileno: la hormona vegetal del crecimiento

El etileno es una hormona vegetal que tiene muchos efectos en el crecimiento, desarrollo y almacenamiento de frutas y hortalizas (Saltveit, 1999). Su acción se activa a concentraciones muy bajas y puede ayudar a la maduración de frutas cuando así se requiere, o puede tener un impacto dañino cuando lo que se quiere es aumentar la vida de almacenamiento de un vegetal (Keller *et al.*, 2013).

El etileno puede provenir de fuentes naturales y de fuentes antropogénicas. La mayoría de las fuentes naturales son emisiones de vegetales de todo tipo. El etileno es producido por casi todas las plantas vasculares en niveles bajos, y además, muchas plantas muestran un aumento en la producción de etileno durante la maduración y como respuesta al estrés del ambiente (Abeles *et al.*, 1992). El etileno producido por la maduración de las frutas es una señal hacia otras plantas para sincronizar su maduración así como para maximizar su atractivo hacia los diseminadores de semillas, asegurando de esta manera que sus semillas sean dispersadas. Incluso después de la cosecha, los vegetales aún están vivos, continuando sus procesos bioquímicos, incluyendo la maduración y la producción de etileno.

La liberación de etileno por fuentes antropogénicas es debido a los subproductos de la combustión de hidrocarburos, la liberación de estos subproductos provienen de los gases agotados de los motores de combustión interna; de la contaminación del aire debido a la combustión del carbón, aceite, gas natural o biomasa; del humo, incluyendo los cigarrillos; de soldaduras, y de fugas de gas natural (Keller *et al.*, 2013).

La síntesis y la acción del etileno en los vegetales involucra procesos metabólicos complicados, que requieren oxígeno y son sensibles a las concentraciones elevadas de CO₂. La síntesis de etileno en las plantas empieza con la conversión de la metionina en ácido 1-amino-ciclopropano-1-carboxílico (ACC) como un intermediario clave y con dos enzimas fundamentales: ACC sintetasa y ACC oxidasa (Kende, 1993).

El etileno es percibido por receptores localizados en las membranas de las células vegetales. Esta unión desbloquea al receptor y guía a una serie de reacciones químicas en los tejidos de las plantas resultando en cambios en el color y la textura de los tejidos o puede guiar a la síntesis autocatalítica del etileno (Blankenship, 2001).

En términos de la producción de etileno, hay dos clases de productos vegetales (Lelievre *et al.*, 1997):

- Los productos climatéricos que maduran después de la cosecha y son caracterizados por un periodo preclimatérico y un periodo climatérico. Durante el preclimatérico, cuando la fruta aún está firme, la respiración y la producción de etileno son bajas, y removiendo las fuentes externas de etileno se puede prolongar este periodo. Por el contrario, una fuente

externa de etileno desencadenará la producción autocatalítica de etileno y así acelerará el periodo climatérico, caracterizado por una maduración rápida, alta respiración, y alta producción de etileno. La remoción de fuentes externas de etileno no ralentizará el proceso de maduración.

- Los frutos no climatéricos son aquellos para los cuales la maduración no ocurre después de la cosecha. La exposición a etileno generalmente acortará la vida de anaquel.

El etileno induce una aceleración de la suavidad y maduración de las frutas durante el transporte y almacenamiento. Cuando esto no es deseado, esto acorta la vida postcosecha y acelera el deterioro. A menos que se agregue intencionalmente al ambiente de almacenaje, el etileno es considerado un contaminante y su exposición debería ser minimizada. Ejemplos de daños causados por el etileno incluyen los siguientes: pudrición (frutas frescas), pardeamiento (hortalizas foliáceas y berenjena), amarillamiento (pepino, brócoli, coles de Bruselas), generación de olor (ajo y cebollas), marchitamiento (hortalizas), pérdida de turgencia (manzana), ruptura y descomposición de la corteza (cítricos) (Kader, 1992).

La curva de dosis-respuesta para el etileno muestra que no hay algún efecto a concentraciones menores a 0.01 ppm, con una media a 0.1 ppm y con un efecto máximo entre 1 y 10 ppm (Soares y Mello, 2006). Una concentración de etileno en el aire de 0.1 ppm es frecuentemente citado como el umbral para la actividad fisiológica. Sin embargo, en algunos estudios se expuso que cualquier nivel de etileno tiene un efecto perjudicial en los productos, con una disminución en la vida postcosecha la cual está relacionada linealmente con el logaritmo de la concentración de etileno (Wills *et al.*, 2001).

La tasa de producción de etileno debido a la producción hortícola varía ampliamente dependiendo del producto. Los no climatéricos generan concentraciones de etileno más bajas que $1 \mu\text{L}/\text{kg}\cdot\text{h}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Kader, 1980). Por el contrario, la tasa de producción de etileno mostrada por los frutos climatéricos depende fuertemente de las etapas de su vida postcosecha. Durante el periodo preclimatérico, ellos frecuentemente generan etileno en concentraciones de 1-10 $\mu\text{L}/\text{kg}\cdot\text{h}$, y cuando la fruta madura, la respiración se incrementa por un 50% o más, con un incremento en la producción de etileno al menos 10 veces.

La alta tasa de producción de etileno de los frutos climatéricos los hace peligrosos para otros productos sensibles al etileno. Así, la remoción de etileno es valiosa generalmente solo con frutos climatéricos no maduros y otros productos con tasas de producción de etileno bajas; y cuando la manipulación de productos mezclados es inevitable, para proteger productos con baja producción de etileno del etileno generado por productos de alta producción de etileno (Knee *et al.*, 1985).

Inhibir la acción del etileno puede tener grandes beneficios comerciales para el almacenamiento de productos sensibles, ya que las pérdidas de mercancía debido a la acción de etileno son entre 10% hasta 80% (Kader, 2003). Investigaciones realizadas en la Universidad de California muestran que el uso de un depurador de etileno en instalaciones de almacenamiento redujo significativamente el pardeamiento de las hojas de lechuga. La diferencia en valor para la lechuga protegida del etileno comparada con la que estuvo expuesta al etileno fue estimada alrededor del 20% y 25%, mucho más grande que el costo del depurador de etileno. Resultados similares fueron encontrado con el kiwi, el cual se suaviza rápidamente cuando se exponen a

niveles de etileno tan bajos como 50 ppb (Kader y Roller, 2004).

Muchas estrategias han sido desarrolladas para proteger la mercancía postcosecha de los efectos perjudiciales del etileno. Hay diferentes maneras de clasificar esos métodos. De acuerdo a Sherman, estos pueden ser clasificados dentro de una de las siguientes categorías: métodos que evitan, métodos que eliminan y métodos que inhiben (Sherman, 1985). Generalmente se prefiere distinguir dos enfoques. El primero de ellos trata con acciones sobre las plantas para inhibir la síntesis de etileno y su acción (enfoques químicos y genéticos), mientras que el segundo de ellos concierne a acciones en el ambiente, mayormente relacionados a eliminar el etileno de la atmósfera por oxidación o adsorción (enfoque químico con tecnología destructiva o recuperativa).

Dentro de los métodos para controlar y eliminar el etileno, basados en acciones sobre el ambiente, se incluyen la ventilación, el empaque en atmósferas controladas o modificadas, almacenamiento hipogástrico, eliminación de etileno de la atmósfera por oxidación (método destructivo) y eliminación de etileno de la atmósfera por adsorción (recuperativo).

El fenómeno de adsorción puede ser usado eficientemente para lograr un proceso de separación muy selectivo para eliminar una pequeña cantidad de un adsorbato de una corriente de fluido. La adsorción de cualquier molécula depende de muchos parámetros, como la temperatura, la concentración o presión parcial, y la composición del gas. En particular, la presencia en la corriente gaseosa de otras moléculas como H₂O o CO₂, que pueden competir por los sitios de adsorción, tendrá una gran influencia en la elección del material adsorbente.

Los vegetales son generalmente almacenados o transportados bajo condiciones de alta humedad y un adsorbente de etileno efectivo debería de ser capaz de trabajar bajo esas condiciones. Sorprendentemente, a pesar del amplio interés en los procesos de tecnología de alimentos, los resultados publicados sobre adsorción de etileno bajo condiciones de almacenamiento de productos hortícolas permanecen muy escasos. Muchos estudios solo han evaluado el impacto de un adsorbente en un único producto, sin discutir el mecanismo propio de la adsorción. Además, solo algunos papeles reportan la isoterma de adsorción del etileno o la capacidad de adsorción de los adsorbentes. La falta de estudios sistemáticos cuantitativos y comparativos de diferentes adsorbentes de etileno ha obstaculizado el uso de depuradores adsorbentes con productos hortícolas. Los dos grupos de adsorbentes usados para este propósito que más se han estudiado son adsorbentes de zeolita, adsorbentes basados en carbono o mezclas de arcilla con Pd o TiO₂ (Keller *et al.*, 2013).

La fotocatalisis es una tecnología prometedora que puede ser usada para remover el etileno del almacén de productos hortícolas. El proceso de fotocatalisis incluye los siguientes pasos: transferencia de los reactantes a la superficie de catálisis, adsorción, reacción en la fase absorbida, desorción de los productos, y transferencia al medio gaseoso o líquido. El dióxido de titanio es la superficie catalizadora más atractiva y eficiente debido a su alto rendimiento cuántico, estabilidad a la corrosión, insolubilidad en agua, baja toxicidad y bajo costo (Pelizzetti y Serpone. 1989).

5.5. El dióxido de titanio como adsorbente

El dióxido de titanio ha sido uno de los óxidos metálicos de transición que más ha sido estudiado

en las últimas cuatro décadas. Además, los documentos publicados sobre TiO_2 han ido incrementándose continuamente a inicios de este siglo. Esto es entendible cuando se consideran el amplio rango de aplicación del TiO_2 en las áreas convencionales (pigmentos, alimentos, cosméticos, pasta de dientes, pintura) y en las áreas de desarrollo funcional como celdas electroquímicas, celdas solares, catálisis, fotocátalisis, celdas fotovoltaicas, baterías de ion litio, sensores, etc. Todas las aplicaciones tienen que ver con áreas de la vida diaria y con áreas que son prioridad en este siglo, además de que el TiO_2 no es tóxico, es abundante, tiene buena estabilidad química y es de síntesis fácil (Fujishima *et al.*, 2008; Chen y Mao, 2007; Diebold, 2003).

La interacción entre las moléculas o iones y la superficie de TiO_2 es casi esencial en todas las aplicaciones listadas anteriormente. La fotocátalisis requiere la adsorción efectiva de las moléculas o iones reactantes en la superficie de TiO_2 antes de la transferencia superficial de electrones.

Es muy importante precisar qué caras del cristal de TiO_2 participan en un proceso, ya que no todas absorben de igual manera determinado ion o molécula. Distintas caras con distintas estructuras atómicas superficiales pueden exhibir distintas habilidades en alojar algún componente.

Existen diferentes formas cristalográficas del TiO_2 , las más comunes son anatasa, rutilo y brookita. Cada uno de estos tipos de cristales puede tener diferentes índices de sus caras; para anatasa se tienen los índices (101), (001), (110); para rutilo están los (110), (011); para brookita, el cual es el más difícil de sintetizar, tenemos (210), (201), etc. La forma rutilo del TiO_2 con una

brecha energética de alrededor de 3.0 eV es la fase más estable termodinámicamente de los tres polimorfos naturales del TiO₂. Tiene un amplio rango de aplicaciones debido a sus propiedades inusuales (alta estabilidad óptica, alta estabilidad química, alto índice de refracción, alta constante dieléctrica, excelente eficiencia de dispersión). La efectiva adsorción de moléculas sobre una superficie de TiO₂ es el proceso básico en muchas aplicaciones del TiO₂. El estado de los adsorbatos está muy relacionado a las estructuras atómicas expuestas de la superficie (Liu *et al.*, 2014).

Se ha estudiado teóricamente la adsorción de algunas moléculas sobre superficies de dióxido de titanio, tales como oxígeno, agua, etanolamina, entre otros. En 2013, Adreev *et al.* modelaron la adsorción de hidrógeno y oxígeno molecular en agregados esféricos compuestos de 15 unidades de TiO₂ mediante cálculos DFT; en estos estudios el hidrógeno tiende a formar grupos hidroxilos con el oxígeno de la superficie y el oxígeno molecular siempre interactuaba con los sitios donde se encontraban átomos de titanio tri-coordinados.

Por otro lado, Kumar *et al.* en 2013 analizaron mediante DFT la adsorción de agua sobre una superficie de TiO₂, la cual modelaron como una losa periódica de supercelda (2X1); ellos reportaron que la molécula de agua se quimioabsorbió en los átomos de titanio que se encontraban cerca del vacío entre la superficie y que el hidrógeno migraba a los átomos de oxígeno cercanos.

En otro reporte, Tao *et al.* en 2013 estudiaron teóricamente la adsorción de dinitrotolueno (DNT) sobre una superficie de TiO₂, el estudio teórico lo realizaron con cálculos DFT; la superficie de rutilo fue modelada como una losa periódica de tres tri-capas de TiO₂. Encontraron que las

fuerzas intermoleculares son el factor determinante para la formación de estructuras de adsorción ordenadas. La molécula de DNT se quimioadsorbió de manera intacta mediante dos oxígenos del grupo nitro unidos a dos átomos de titanio penta-coordinados.

En 2014, Müller *et al.* reportaron la adsorción de monoetanolamina en una superficie de TiO₂ usando cálculos DFT. Se encontró que los enlaces locales donde se ceden o aceptan electrones se forman entre el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo y el átomo de nitrógeno del grupo amino de la monoetanolamina con sitios cercanos al átomo de titanio penta-coordinado. La superficie se modeló como una losa de 5 capas de TiO₂.

6. PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS

Los cálculos que este proyecto requirió fueron realizados por un conjunto de computadoras, en un arreglo tipo Beowulf de 30 núcleos, con Linux como sistema operativo, ubicado en el Centro de Cómputo Científico, de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Actividades

1. Proponer las estructuras de partida del etileno y del dióxido de titanio:

La estructura de la molécula de etileno que se usó como geometría inicial fue obtenida de la base de datos de Química Computacional del NIST (2013). En el caso del TiO₂ se usaron como puntos de partida las geometrías reportadas por Berardo *et al.* (2014). Se usaron diversos agregados de TiO₂, desde una unidad de TiO₂ hasta 13 unidades de TiO₂.

2. Encontrar el mejor nivel de teoría:

Se optimizaron los agregados de dióxido de titanio más pequeños usando el conjunto de funciones base 6-31G* y el método MP2 así como diversos funcionales DFT (B3LYP, B3PW, PW91, M06-2X, PBE y RPBE) para encontrar cuál ofrece resultados más cercanos a los resultados experimentales reportados y cuál requiere menos tiempo. Estos cálculos se realizaron usando el programa ORCA, y las distancias y ángulos de enlace se determinaron usando el programa Jmol.

3. Realizar cálculos con todas las especies involucradas:

Todas las especies involucradas (etileno, agregados de TiO_2 y sistemas etileno- TiO_2) fueron optimizadas geométricamente, se analizaron sus frecuencias vibracionales y sus propiedades termoquímicas usando cálculos DFT con el funcional RPBE y el conjunto de funciones base 6-31G* (el cual se escogió como mejor nivel de teoría en la actividad 2).

4. Escoger el mejor agregado de TiO_2 para analizar la adsorción:

Usando los diversos sistemas de etileno- TiO_2 , se calculó el cambio en la energía electrónica y el cambio en la energía libre de Gibbs para determinar el agregado que sea más estable, también se aplicaron otros criterios para escoger el mejor agregado tales como tamaño del agregado y la forma del agregado.

5. Encontrar la mejor posición para llevar a cabo la adsorción sobre la superficie de dióxido de titanio:

Usando el agregado de 12 unidades de TiO_2 (escogido en la actividad 4) se realizaron cálculos

de optimización con el nivel de teoría RPBE/6-31G* colocando la molécula de etileno en distintas posiciones para así escoger la posición que ofreciera menor energía de adsorción. Las distintas coordenadas para las diversas posiciones se generaron usando el programa Packmol.

6. Analizar del proceso de adsorción de etileno sobre la superficie de 12 unidades de TiO₂:

Usando los resultados de la actividad 5, se calculó el cambio de la energía electrónica y el cambio en la energía libre de Gibbs para el proceso de adsorción, además se estudiaron los cambios que presentaron las moléculas antes y después del proceso de adsorción.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las estructuras de partida fueron agregados que contenían diversas unidades de dióxido de titanio. Los agregados comienzan con 2 unidades de TiO₂, y el agregado más grande contiene 13 unidades de TiO₂.

Como primera prueba se optimizaron utilizando el nivel de teoría MP2/6-31G* debido a que este nivel de teoría genera geometrías más cercanas a la estructura cristalográfica del TiO₂ que se encuentra reportado. Sin embargo, este método consume mucho tiempo y requiere mucha memoria que no está disponible en el Centro de Computo Científico, por lo que solo se pudo optimizar agregados de hasta 4 unidades de TiO₂.

En otra estrategia, de acuerdo a la búsqueda bibliográfica se encontró que los cálculos DFT son mejores cuando se trata de moléculas muy grandes, por lo que se buscaron diferentes funcionales usados para TiO₂ y los resultados se compararon con el método MP2 para así

determinar el funcional que se debía utilizar. En la tabla 1 se muestran los promedios de las distancias de los enlaces entre el átomo de titanio y el oxígeno para el método MP2 y para diversos funcionales DFT usando el conjunto de funciones base 6-31G* en el agregado de 2 unidades de TiO₂.

Tabla 1: Promedio de las distancias del enlace Ti-O (nm) para el agregado optimizado de 2 unidades de TiO₂ usando distintos métodos.

	MP2	B3LYP	B3PW	M06-2X	PBE	PW91	RPBE	Valor experimental (Howard <i>et al.</i> , 1991)
2TiO₂	0.179	0.177	0.176	0.175	0.177	0.177	0.178	0.198

De acuerdo a la tabla 1, el mejor funcional a usar sería el RPBE, por lo tanto se comparó este funcional con los agregados que se pudieron optimizar en MP2, los resultados se ven en la tabla 2.

Tabla 2: Promedio de las distancias del enlace Ti-O (nm) para distintos agregados optimizados en MP2 y con el funcional RPBE.

	MP2	RPBE
2TiO₂	0.1790	0.1777
3TiO₂	0.1876	0.1869
4TiO₂	0.1883	0.1881

En la tabla 2 se observa que el funcional RPBE da resultados razonables para los agregados y en tiempos mucho más cortos, además Hammer *et al.* en 1998 publicaron que el funcional RPBE daba mejores resultados en la determinación de la energía de quimisorción de moléculas sobre superficies de metales de transición.

Usando el funcional RPBE se hicieron cálculos con todos los agregados de dióxido de titanio y la molécula de etileno usando el conjunto de funciones base 6-31G*. Los cálculos que se realizaron incluyen optimización geométrica, análisis de frecuencias vibracionales y análisis de las propiedades termoquímicas.

La energía electrónica de la molécula de etileno es de -2 138.53 eV (49 315.53 kcal/mol) y las distancias entre los enlaces así como los ángulos entre los átomos obtenidos se muestran en la tabla 3, mientras que las propiedades termoquímicas se encuentran resumidas en la tabla 4.

En la tabla 3 podemos ver que los resultados obtenidos coinciden en un 98% con los valores experimentales reportados.

Tabla 3: Distancias y ángulos de enlace de la molécula de etileno. Los datos experimentales se obtuvieron de la base de datos del NIST (2013).

	Distancias de enlace (nm)		Ángulos (°)	
	C-C	C-H	H-C-C	H-C-H
Calculada (RPBE/6-31G*)	0.1340	0.1100	121.9	116.3
Experimental	0.1339	0.1086	121.2	117.6

Tabla 4: Propiedades termoquímicas del etileno a 298.15K y 1 atm. El término de entropía se encuentra multiplicado por la temperatura para obtener unidades de energía.

Entalpía (kcal/mol)	Entropía (kcal/mol)	Energía libre de Gibbs (kcal/mol)
-49 281.74	15.81	-49 297.55

En el caso de los agregados de dióxido de titanio, la energía electrónica de los distintos agregados se muestra en la tabla 5.

Tabla 5: Energía electrónica de los distintos agregados de TiO_2 . El primer número en el nombre del agregado se refiere a las unidades de TiO_2 que contiene.

Agregado de TiO_2	Energía electrónica (eV)
2 TiO_2	-54 419.48
3 TiO_2	-81 631.75
4 TiO_2	-108 843.87
5 TiO_2	-136 055.92
6 TiO_2	-163 269.03
7 TiO_2	-190 481.31
8 TiO_2	-217 693.66
9 TiO_2	-244 905.99
10 TiO_2	-272 118.69
11 TiO_2	-299 330.85
12 TiO_2	-326 543.57
13 TiO_2	-353 755.76

Se observa que mientras más unidades de TiO_2 contenga el agregado, su energía electrónica se va haciendo más negativa. Al trasladar los datos de la tabla en un gráfico se observa que existe una correspondencia lineal entre el tamaño del agregado y su energía (Gráfico 1).

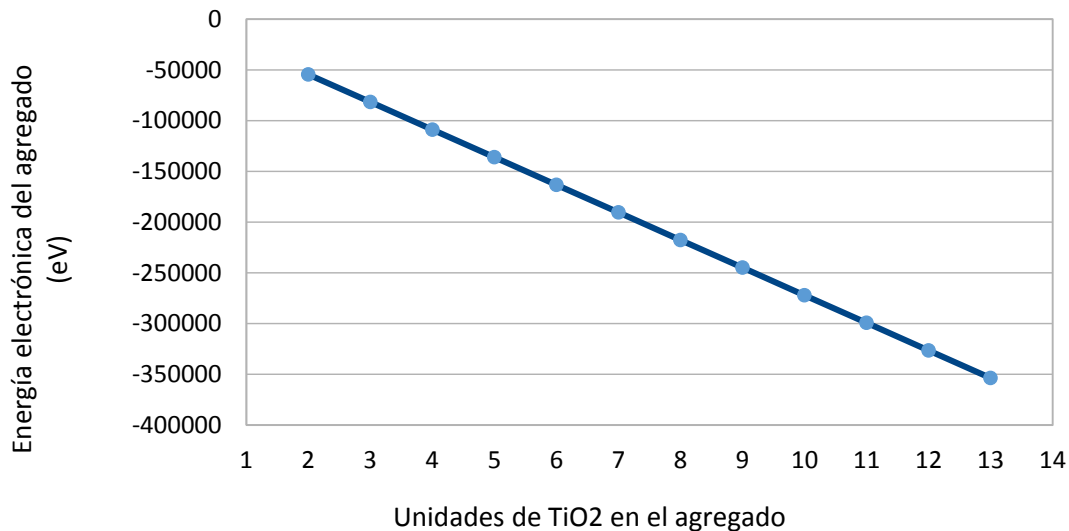


Gráfico 1: Comportamiento de la energía electrónica de los agregados conforme aumenta el número de unidades de TiO_2 .

En la tabla 6 podemos observar los resultados del análisis termoquímico para los agregados de dióxido de titanio. Se observa que la energía libre de Gibbs, la energía interna y la entalpía siguen un comportamiento similar a la energía electrónica, es decir, se hacen más negativas al aumentar el tamaño del agregado; mientras que la entropía se hace más positiva conforme el agregado va creciendo, tal como lo dictan las leyes termodinámicas.

Tabla 6: Propiedades termoquímicas de los agregados de dióxido de titanio a 298.25 K y 1atm. Los datos de entropía fueron multiplicados por la temperatura para obtener unidades de energía.

Agregado de TiO₂	Entalpía (kcal/mol)	Entropía (kcal/mol)	Energía libre de Gibbs (kcal/mol)
2TiO₂	-1254927.10	24.04	-1254951.14
3TiO₂	-1882448.25	28.80	-1882477.05
4TiO₂	-2509966.50	33.59	-2510000.09
5TiO₂	-3137482.72	37.82	-3137520.54
6TiO₂	-3765023.26	42.56	-3765065.83
7TiO₂	-4392545.01	46.84	-4392591.84
8TiO₂	-5020067.95	51.48	-5020119.23
9TiO₂	-5647592.18	55.25	-5647647.43
10TiO₂	-6275122.01	60.70	-6275182.71
11TiO₂	-6902641.16	65.25	-6902706.41
12TiO₂	-7530172.83	69.39	-7530242.22
13TiO₂	-8157692.24	71.33	-8157763.58

Una vez realizado los cálculos de optimización del etileno y de los agregados de dióxido de titanio, se prosiguió a optimizar los sistemas compuestos por el etileno y los agregados de TiO₂. En la tabla 7 podemos observar la energía electrónica de los diversos sistemas etileno-TiO₂, así como sus propiedades termoquímicas.

Con los datos de energía electrónica y energía libre de Gibb para el etileno, los agregados de dióxido de titanio y los sistemas etileno-TiO₂ podemos calcular el cambio de energía y el cambio en la energía libre de Gibbs para el proceso de adsorción en cualquiera de los agregados. El cambio de energía (ΔE) para la adsorción viene dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{\text{adsorción}} = \Delta E_{\text{sistema etileno-agregado de dióxido de titanio}} - (\Delta E_{\text{agregado de dióxido de titanio}} + \Delta E_{\text{etileno}})$$

De igual manera, el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) es dado por la ecuación:

$$\Delta G_{\text{adsorción}} = \Delta G_{\text{sistema etileno-agregado de dióxido de titanio}} - (\Delta G_{\text{agregado de dióxido de titanio}} + \Delta G_{\text{etileno}})$$

Tabla 7: Energía electrónica y propiedades termoquímicas de los sistemas de etileno-dióxido de titanio. El término de entropía se encuentra multiplicado por la temperatura para obtener unidades de energía.

Sistema	Energía electrónica (eV)	Entalpía (kcal/mol)	Entropía (kcal/mol*K)	Energía libre de Gibbs (kcal/mol)
etileno-2TiO ₂	-56 558.94	-1 304 228.74	30.33	-1 304 259.07
etileno-3TiO ₂	-83 771.24	-1 931 751.36	34.46	-1 931 785.83
etileno-4TiO ₂	-110 982.55	-2 559 251.64	39.24	-2 559 290.88
etileno-5TiO ₂	-138 195.25	-3 186 781.96	42.81	-3 186 824.77
etileno-6TiO ₂	-165 408.26	-3 814 320.23	47.65	-3 814 367.88
etileno-7TiO ₂	-192 620.37	-4 441 837.96	52.33	-4 441 890.29
etileno-8TiO ₂	-219 832.82	-5 069 363.45	56.00	-5 069 419.49
etileno-9TiO ₂	-247 044.71	-5 696 877.52	59.53	-5 696 937.05
etileno-10TiO ₂	-274 257.37	-6 324 407.95	64.84	-6 324 472.78
etileno-11TiO ₂	-301 469.96	-6 951 935.52	70.29	-6 952 005.81
etileno-12TiO ₂	-328 682.45	-7 579 461.31	75.64	-7 579 536.95
etileno-13TiO ₂	-355 894.89	-8 206 986.39	77.78	-8 207 064.17

Como en muchos procesos termodinámicos, la energía del estado final debe ser menor a la energía del estado inicial para que el proceso sea favorable, por lo que se tiene que el cambio de energía de adsorción y el cambio de la energía libre de Gibbs debe ser negativa para que el proceso de adsorción sea favorable. En la tabla 8 podemos observar los cambios de energía electrónica y de la energía libre de Gibbs para los distintos agregados de dióxido de titanio.

Tabla 8: ΔE y ΔG para el proceso de adsorción sobre los distintos agregados de TiO_2 .

Sistema	ΔE (eV)	ΔG (kcal/mol)
etileno-2TiO2	-0.93	-10.38
etileno-3TiO2	-0.96	-11.23
etileno-4TiO2	-0.15	-6.76
etileno-5TiO2	-0.80	-6.68
etileno-6TiO2	-0.70	-4.50
etileno-7TiO2	-0.53	-0.90
etileno-8TiO2	-0.63	-2.71
etileno-9TiO2	-0.19	7.93
etileno-10TiO2	-0.15	-7.48
etileno-11TiO2	-0.58	-1.85
etileno-12TiO2	-0.35	2.82
etileno-13TiO2	-0.60	-3.04

Se observa que la diferencia de energía libre de Gibbs más negativa es para el proceso de los agregados de 2 y 3 unidades de TiO_2 , sin embargo dichos agregados son muy pequeños para analizar un proceso de adsorción; por lo tanto, lo más conveniente sería utilizar las superficies más grandes de 12 y 13 unidades de TiO_2 . Se elige el agregado de 12 unidades de TiO_2 , ya que presenta una forma más parecida a una superficie plana (ver figura 1 y figura 2).

La energía de adsorción sobre la superficie de 12 unidades de TiO_2 es negativa, mostrando que el proceso es favorable, sin embargo, el cambio de energía libre de Gibbs es positivo, por lo que fue necesario realizar cálculos del sistema etileno-12 TiO_2 colocando en distintas posiciones la molécula de etileno (ver anexos) y así elegir la posición de menor energía para el proceso de adsorción.

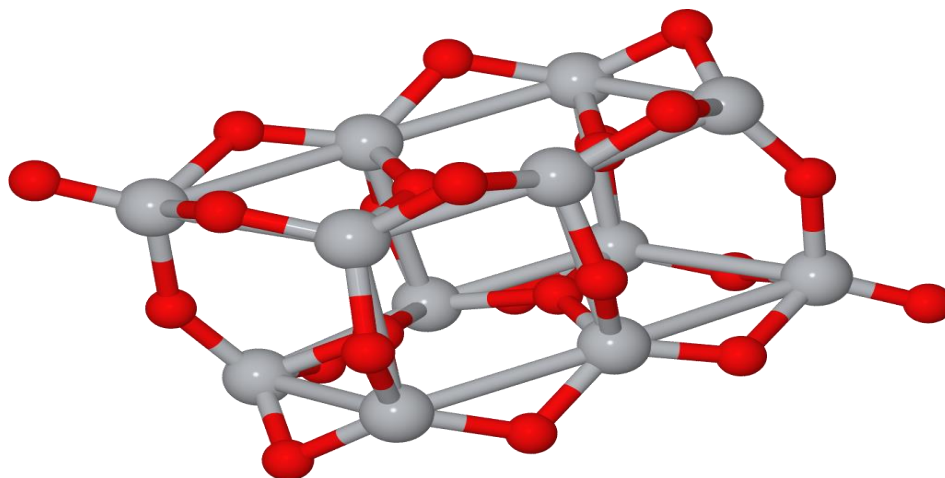


Figura 1: Visualización geométrica del agregado de 12 unidades de TiO_2 . Los átomos de titanio se muestran en gris y los átomos de oxígeno en color rojo.

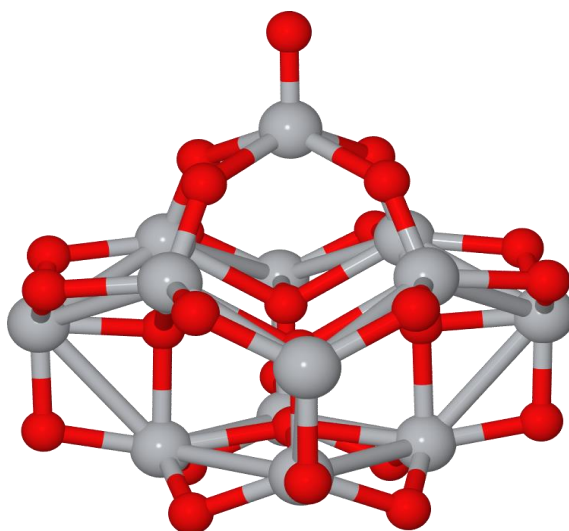


Figura 2: Visualización geométrica del agregado de 13 unidades de TiO_2 . Los átomos de titanio se muestran en gris y los átomos de oxígeno en color rojo.

En el gráfico 2 se presenta la energía electrónica y la energía libre de Gibbs a diferentes distancias entre molécula de etileno y la superficie de 12 unidades de dióxido de titanio. Se ve que el sistema que tiene una energía electrónica y una energía libre de Gibbs más negativa es donde la molécula de etileno se encuentra a 0.274 nm de la superficie de adsorción. Para comprobar que el proceso sea favorable se calculó en la tabla 9 el cambio de energía de adsorción y el cambio en la energía libre de Gibbs.

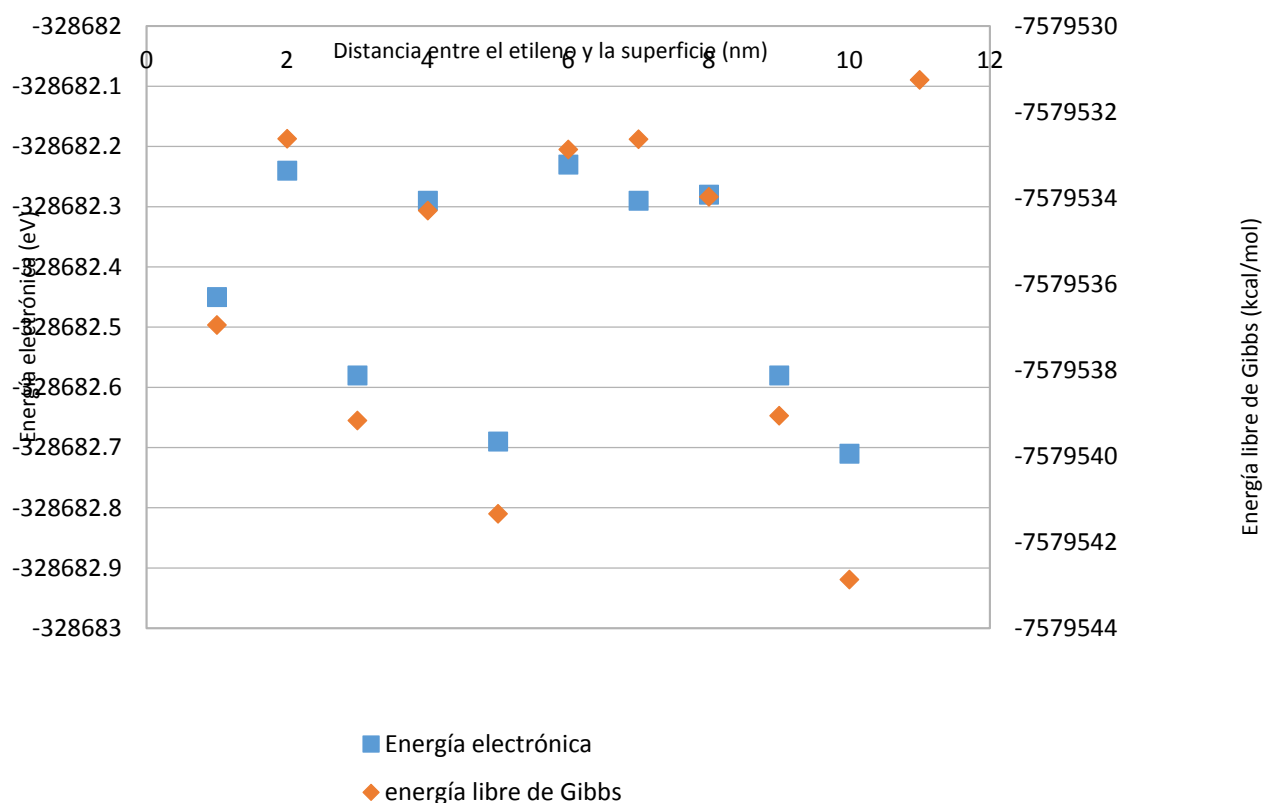


Gráfico 2: Energía electrónica y energía libre de Gibbs para diferentes sistemas etileno-12TiO₂ colocando la molécula de etileno a distintas distancias de la superficie. La distancia presentada es la distancia mínima entre la molécula de etileno y la superficie de 12 unidades de TiO₂.

De acuerdo a la tabla 9, la adsorción más favorable se lleva a cabo en el sistema en el que la molécula de etileno se encontraba encuentra a 0.274 nm de la superficie de 12 unidades de TiO₂ (ver figura 3); además el ángulo formado entre los carbonos de la molécula de etileno y la superficie es de 76.8°.

Tabla 9: ΔE y ΔG para el proceso de adsorción sobre el agregado de 12 unidades de TiO_2 con la molécula de etileno a distintas distancias de la superficie de $12TiO_2$.

Número del átomo de titanio más cerca a la molécula de etileno	ΔE (eV)	ΔG (kcal/mol)
0.285	-0.35	2.82
0.413	-0.14	7.15
0.283	-0.39	1.09
0.284	-0.48	0.60
0.375	-0.19	5.48
0.276	-0.59	-1.57
0.448	-0.13	6.90
0.383	-0.19	6.14
0.381	-0.18	5.80
0.283	-0.48	0.71
0.274	-0.61	-3.10
0.459	-0.12	8.82

En la figura 3 se observa claramente que la molécula de etileno se adsorbe sobre los sitios cercanos al átomo de titanio, lo cual coincide con la hipótesis planteada y concuerda con lo publicado por Müller *et al.* en 2014, quienes estudiaron la adsorción de monoetanolamina sobre la superficie de TiO_2 y encontraron que la molécula de agua se adsorbía cerca del átomo de titanio penta-coordinado.

Realizando distintas mediciones en el sistema de etileno con el agregado de 12 unidades de TiO_2 se encontró que los enlaces y los ángulos cercanos al sitio de adsorción se vieron modificados. En la tabla 10 se resumen las modificaciones que sufre la molécula de etileno en sus distancias de enlace y en sus ángulos, mientras que en la tabla 11 se encuentran las

modificaciones que ocurren en molécula de titanio y los oxígenos más cercanos a la molécula de etileno.

La tabla 11 también nos indica que las modificaciones de las distancias y ángulos de enlace son muy pequeñas, de tal manera que las distancias de enlace se modifican en un 0.55%, mientras que los ángulos en promedio se modifican en un 1.31%.

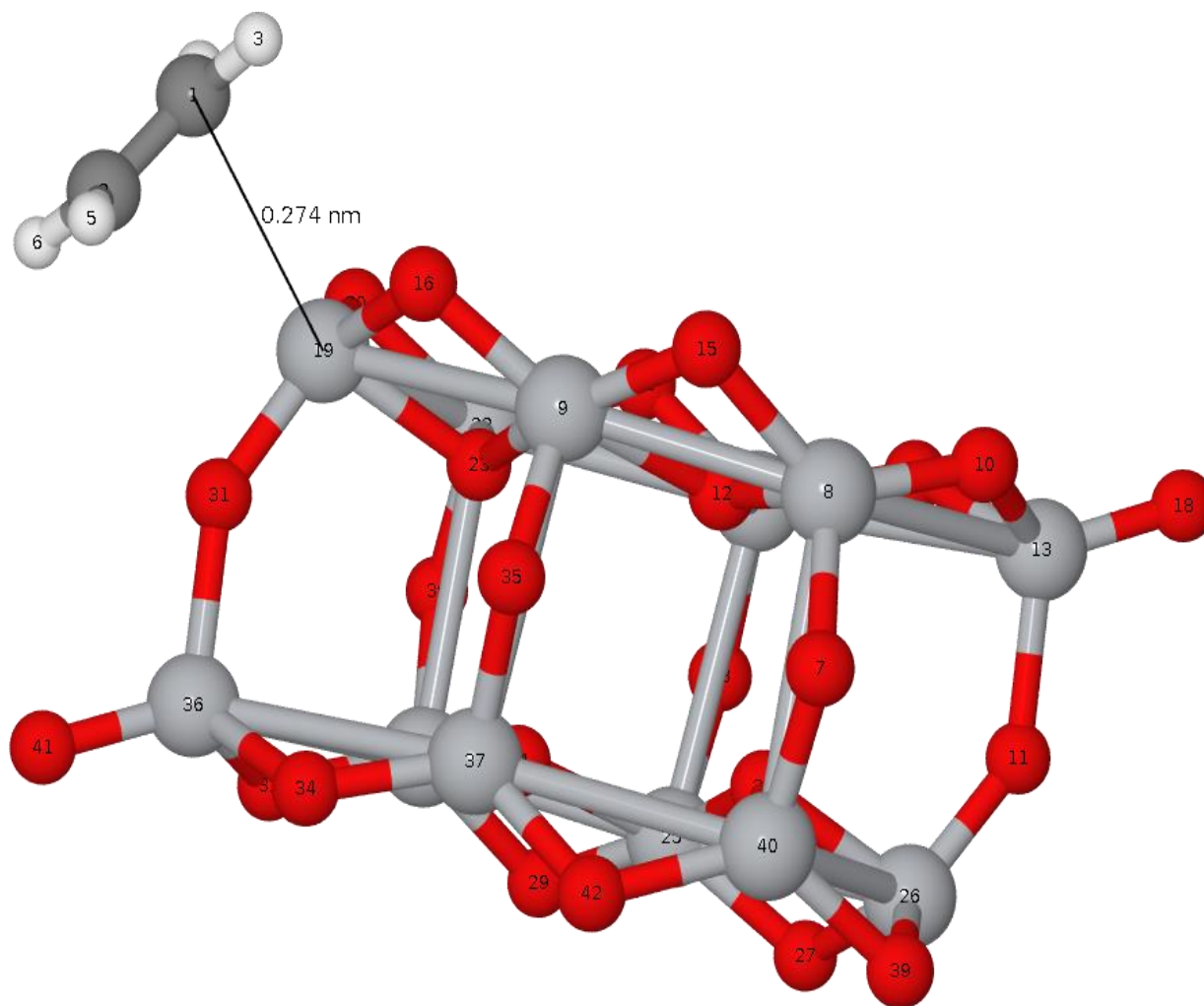


Figura 3: Posición de la molécula de etileno que más favorece la adsorción sobre el agregado de 12TiO₂. Los átomos de color gris claro son de titanio, los de color rojo son de oxígeno, los de color blanco son hidrógenos y los de color gris oscuro son carbonos.

Tabla 10: Modificaciones que sufre la molécula de etileno en sus distancias de enlace y en sus ángulos.

	Distancias de enlace (nm)		Ángulos entre los átomos (°)					
	C-C	C-H	H3-C1-H4	H5-C2-H6	H3-C1-C2	H4-C1-C2	H5-C2-C1	H6-C2-C1
Antes de la adsorción	0.134	0.110	116.3	116.3	121.9	121.9	121.9	121.9
Después de la adsorción	0.136	0.110	117.1	116.4	121.3	121.5	121.6	121.9

Analizando la tabla 10, se observa que en la molécula de etileno los enlaces carbono-carbono solo se ven modificados en un 1.49%, mientras que los enlaces carbono-hidrogeno prácticamente no se modifican. Las modificaciones a los ángulos de enlace son muy pequeñas, teniéndose diferencias que están entre el 0.25% hasta 0.69%.

Tabla 11: Modificaciones que sufre el titanio y los oxígenos cercanos al sitio de adsorción.

	Distancias de enlace (nm)			Ángulos entre los átomos		
	T19-O16	T19-O20	T19-O31	O16-T19-O20	O20-T19-O31	O16-T19-O31
Antes de la adsorción	0.187	0.187	0.176	122.7	116.9	120.3
Después de la adsorción	0.188	0.188	0.175	124.3	115.4	118.7

En general, se observa que las distancia y los ángulos de enlace se ven alteradas en pequeñas cantidades, ya que cada estructura trata de mantener las distancias de enlace que le confieren la mayor estabilidad. Las modificaciones son debido a que existen interacciones entre los átomos de la molécula de etileno y los de la superficie de adsorción, el átomo de carbono al ser

más electronegativo que el hidrógeno se ve atraído por el átomo de titanio, mientras que los hidrógenos son atraídos por los tres átomos de oxígeno que rodean al átomo de titanio en el sitio de adsorción, estos resultados coinciden con los reportados por Kumar *et al.* en 2013, quienes encontraron que en la adsorción de agua sobre TiO₂ el oxígeno se adsorbía sobre los átomos de titanio más externos y que el hidrógeno migraba hacia los oxígenos circundantes.

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Para estudiar teóricamente la adsorción de etileno sobre agregados de TiO₂ lo más conveniente, al utilizar agregados grandes de TiO₂ para modelar la superficie, es realizar cálculos DFT usando el funcional RPBE y el conjunto de funciones base 6-312G*.

La energía electrónica de la molécula de etileno es de -2138.53 eV (49315.53 kcal/mol) mientras que la energía libre de Gibbs fue de -49297.55 kcal/mol. En los agregados de dióxido de titanio se encontró que a medida que aumentaba el tamaño del agregado de TiO₂, la energía electrónica así como la energía libre de Gibbs descendía de manera lineal. Dentro de los agregados de TiO₂, el que contenía 12 unidades de TiO₂ se parecía más a una superficie plana y adecuada para realizar la adsorción. El agregado de 12 unidades de TiO₂ presentó una energía electrónica de -32 6543.57 eV y una energía libre de Gibbs de -75 30242.22 kcal/mol.

La energía de adsorción calculada para el etileno sobre la superficie de 12 unidades de TiO₂ fue de -0.61 eV y la energía libre de Gibbs para este proceso de adsorción fue de -3.10 kcal/mol, lo cual se considera termodinámicamente favorable. La adsorción del etileno se llevó a cabo cerca de los átomos de titanio de la superficie. En el proceso de adsorción la molécula de etileno se

encontraba a 0.274 nm del átomo de titanio y el ángulo entre ellos fue de 76.8°.

El carbono del etileno se acerca al átomo de titanio, mientras que los hidrógenos son atraídos por los oxígenos de la superficie, provocando que los enlaces en la molécula de etileno y en los átomos de la superficie cercanos al sitio de adsorción sean ligeramente modificados respecto a la molécula de etileno y la superficie antes del proceso de adsorción.

Se concluye también que la metodología desarrollada para este proceso de adsorción puede ser aplicada para otros sistemas similares, por lo que se recomienda realizar la adsorción de otras moléculas gaseosas y también el uso de otro tipo de superficie.

9. COMPETENCIAS DESARROLLADAS Y/O APLICADAS

Se aprendió a realizar estrategias para los cálculos de la química teórica mediante métodos computacionales.

El entendimiento de la química teórica, así como el análisis de los resultados de este proyecto requieren los conceptos básicos de la química cuántica.

Los conceptos aprendidos durante la carrera de química general, fisicoquímica y termodinámica fueron útiles al analizar los resultados.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y VIRTUALES

Abeles, F. B., Morgan, P. W., y Saltveit, M. E. (1992). Ethylene in Plant Biology (2nd Ed.). San Diego, California: Academic Press; p. 414.

Andreev, A.S., Kuznetsov, V. N., y Chizhov, Y.V. (2013). DFT model cluster studies of O₂ on hydrogenated titania sub-nanoparticles. *Journal of molecular modeling*, 19: 5063-5073.

Avogadro: an Open-source Molecular Builder and Visualization Tool. Version 1.0.0. <http://avogadro.openmolecules.net/>, último acceso 19 de noviembre de 2014.

Blankenship, S. M. (2001). Ethylene effects and benefits of 1-MCP. *Perishables Handling Quarterly*, 108:2-4.

Berardo, E., Hu, H.S., Shevlin, S. A., Woodley, S. M., Kowalski, K., y Zwijnenburg. (2014). Modeling excited states in TiO₂ nanoparticles: on the accuracy of a TD-DFT based description. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10: 1189-1199.

Chen, X. y Mao, S.S. (2007). Titanium dioxide Nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Rev.*, 107: 2891-2959.

Diebold, U. (2003). The Surface Science of TiO₂. *Surface Science Reports*, 48: 53-229.

FAO (1983). Food loss prevention in perishable crops (2a. Ed.). Roma: FAO Agricultural Bulletins.

Fujishima, A., Zhang, X. y Tryk, D.A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63 (12): 515–582.

GAMESS: M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su; T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery (1993) General Atomic and Molecular Electronic Structure System, *J. Comput. Chem.* 14, 1347-1363

M. S. Gordon, M. W. Schmidt (2005) en *Theory and Applications of Computational Chemistry, the first forty years* C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria (editores), Elsevier, Amsterdam pp 1167-1189

GNU Image Manipulation Program v.2.6.7. <http://www.gimp.org>, último acceso 19 de noviembre de 2014

Hammer, B., Hansen, L.B., y Nørskov, J.K. (1998). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Erzenhof functionals. *The American Physical Society*, 59(11): 7413-7421.

Jmol- a 3D Molecular Visualizer <http://www.jmol.org/> último acceso 19 de noviembre de 2014

Jensen, F. (2007). Introduction to Computational Chemistry (2a. Ed.). Gran Bretaña: John Wiley & Sons.

Kader, A.A. (1980). Prevention of ripening in fruits by use of controlled atmospheres. *Food Technol.*, 34 (3): 51-54.

- Kader, A. A. (1992). *Postharvest Technology of Horticultural Crops* (2a. ed.). Oakland: Publicaciones de la Division de Agricultura y Recursos Naturales de la Universidad de California.
- Kaddeh, A.A. (2003). A perspective on postharvest horticulture (1978-2003). *HortScience*, 38:1004-1008.
- Kader, A.A. y Roller, A.S. (2004). The role of postharvest management in assuring the quality and safety of horticultural produce. Roma: FAO Agricultural Services Bulletin; p.51
- Keller, N., Ducamp, M.N., Robert, D., y Keller, V. (2013). Ethylene removal and fresh product storage: a challenge at the frontiers of chemistry. Toward an approach by photocatalytic oxidation. *Chemical Reviews*, 113:5029-5070.
- Kende H. (1993). Ethylene biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Physiol.*, 44: 283–307.
- Kumar, N., Kent, P. R. C., Wesolowski, D. J., y Kubocki, J.D. (2013). Modeling water adsorption on rutile (110) using van der Waals density functional y DFT + U methods. *The journal of physical chemistry C*, 117: 23638-23644.
- Lelièvre, J.M., Latché, A., Jones, B., Bouzayen, M., y Pech, J.C. (1997). Ethylene and fruit ripening. *Physiol. Plant*, 101:727–739.
- Liu, G., Yang, H.G, Pan, J., Yang, Y.Q., Lu, G.Q., y Cheng, H.M. (2013). Titanium dioxide crystal with tailored faces. *Chemical reviews*, 114 (19): 9559-9612.
- Müller, K., Lu, D., Senanayake, S.D., y Starr, D.E. (2014). Monoethanolamine adsorption on TiO₂ (110): bonding, structure, and implications for use as a model solid-supported CO₂ capture material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118: 1576-1586.
- National Institute of Standards and Technology, Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, en <http://cccbdb.nist.gov/>, último acceso 19 de noviembre de 2014.
- Neese, F., ORCA, An Ab Initio, DFT and Semiempirical SCF-MO Package, <http://www.cec.mpg.de/downloads.html>, último acceso 19 de noviembre de 2014.
- Pelizzetti, E., y Serpone, N. (1989). *Photocatalysis. Fundamentals and applications*. Nueva York: John Wiley & Sons; pp. 123-157.
- Persistence of Vision Pty. Ltd. (2004) Persistence of Vision Raytracer (Version 3.6) [Computer software] <http://www.povray.org/download/>, último acceso 19 de noviembre de 2014
- Saltveit, M.E. (1999). Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. *Postharvest Bio. Tech.*, 15: 279-292.
- Sherman, M. (1985). Control of ethylene in the postharvest environment. *HortScience*, 20: 57-60.
- Soares, A. L., y Mello, P. C. (2006). Ethylene and fruit ripening: from illumination gas to the control of gene expression, more than a century of discoveries. *Genet. Mol. Biol*, 29 (3):508-515.

Tao, J., Cuan, Q., Halpegamage, S. addou, R., Gong, X.Q., y Batzill, M. (2013). Combined surface science and DFT study of the adsorption of dinitrotoluene (2, 4-DNT) on rutile TiO_2 (110): molecular scale insight into sensing of explosives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117: 16468-16476.

Wills, R.B.H., Warton, M.A., y Ku, V.V.V. (2000). Ethylene levels associated with fruit and vegetables during marketing. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 40 (30):357-492.

Wills, R. B. H., Warton, M. A., Mussa, D. M. D. N., y Chew L. P. (2001). Ripening of climacteric fruits initiated at low ethylene levels. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 41: 89–92.

Young, D.C. (2001). *Computational Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. Nueva York: Wiley-Interscience.

11. ANEXOS

Estructuras de los sistemas etileno- TiO_2 colocando la molécula de etileno en distintas posiciones.

