



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

La Universidad Católica de Loja

ÁREA BIOLÓGICA

TITULO DE INGENIERO QUÍMICO

Efecto de la composición y estructura de superficies metálicas y bimetálicas de Cu, Pd y Rh, en la disociación catalítica de NaNO_3 para la obtención de nitrógeno

TRABAJO DE TITULACIÓN

AUTOR: Montoya Agurto, John Braulio

DIRECTORA: González Pérez, Silvia, PhD

Loja – Ecuador
2015

APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Ph D.

Silvia González Pérez.

DOCENTE DE TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación: “Efecto de la composición y estructura de superficies metálicas y bimetálicas de Cu, Pd y Rh, en la disociación catalítica de NaNO_3 para la obtención de Nitrógeno”, realizado por John Braulio Montoya Agurto, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, julio de 2015

f).

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo, John Braulio Montoya Agurto declaro ser autor del presente trabajo de titulación: “Efecto de la composición y estructura de superficies metálicas y bimetálicas de Cu, Pd y Rh, en la disociación catalítica de NaNO_3 para la obtención de Nitrógeno”, de la titulación de Ingeniería Química, siendo la PhD. Silvia González Pérez directora del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

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

f.....

Autor: John Braulio Montoya Agurto

Cédula: 1104900301

DEDICATORIA

A mis padres, hermanos, demás familiares y amigos cercanos.

AGRADECIMIENTOS

Poder culminar una etapa más de vida estudiantil trae a mi mente una lluvia de recuerdos, momentos llenos de felicidad, tristezas y algarabía, que no hacen más que demostrar el haber vivido plenamente durante muchos años de vida universitaria.

Durante la cual, han llegado a mi vida muchas personas, familiares y amigos que han dejado una huella imborrable, presentes en todo momento para compartir las alegrías y aliviar las tristezas.

Personas que supieron extender su mano amiga y brindarme su ayuda de diferentes maneras. Si tratará de nombrar a todos aquellos que estuvieron presentes durante los últimos años, no me alcanzarían las palabras ni el papel para describir mi eterna gratitud hacia ellos.

En especial, debo hacer presente un enorme e imperecedero agradecimiento a mi querida mamá – Carmita -, pilar fundamental durante toda mi vida, quien junto a mis hermanos María y Stalin supieron soportar todos mis arrebatos e ideas y apoyarme para que siga adelante, no puedo terminar este párrafo sin antes nombrar a dos personitas que con su corta edad colmaron de alegrías y sonrisas a nuestro hogar, mi hermanito y sobrino, Dietmar Isaac y Alejandro Sebastián.

Un agradecimiento especial para mi padre, Luis Alberto, el cuál hasta el momento de su partida siempre velo por nuestro bienestar, dejándonos muchas enseñanzas para que así podamos seguir adelante a pesar de todo.

A mi mente vienen los nombres de mi segunda familia, a la cual tenemos la oportunidad de escoger, hago referencia a todos mis amigos y compañeros, junto a los cuales, pasé la mayor parte de mi vida universitaria, Joana, Jessica, Vanessa, Diego, desde un principio han sido como hermanos para mí. A mis demás camaradas de estudio, Soraya, Pablo, David, Katherine, a todos ustedes gracias por la amistad y el tiempo que me supieron brindar.

A mi tutora de proyecto, la PhD. Silvia González, un inmenso agradecimiento por toda la paciencia que tuvo conmigo y por los consejos que supo impartirme durante el desarrollo de mi tesis, consejos no solo académicos sino de vida. Al PhD. Arvids y al Ing. Patricio muchas gracias por todas aquellas enseñanzas llenas de experiencia.

Al Ing. Richard Rivera, mil gracias por todas las enseñanzas y momentos que compartiste con nosotros (Joana, Jessica, Vanessa y yo) desde que llegamos al laboratorio fuiste un gran compañero y amigo.

En general a todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron para que alcanzara este momento de mi vida, mi eterna gratitud por todo lo que compartieron conmigo.

Mil gracias por siempre.....

INDICE DE CONTENIDOS

APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	II
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	III
DEDICATORIA.....	IV
AGRADECIMIENTOS.....	V
INDICE DE CONTENIDOS.....	VII
RESUMEN	9
ABSTRACT	10
PRESENTACIÓN	11
FIN DEL PROYECTO	11
PROPÓSITO DEL PROYECTO	11
I. INTRODUCCIÓN.....	12
II. ANTECEDENTES.....	16
II.1 TECNOLOGÍAS PARA LA REDUCCIÓN DE NITRATOS	17
II.2 REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS	18
II.2.1 <i>Catálisis en superficies metálicas.</i>	19
II.2.2 <i>Catálisis en superficies bimetálicas.</i>	20
II.2.3 <i>Mecanismo de reacción.</i>	21
III. METODOLOGÍA	24
III.1 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	25
III.1.1 <i>Mecánica cuántica y sus aplicaciones a la química</i>	25
III.1.2 <i>La ecuación de Schrödinger.</i>	25
III.1.3 <i>Teoría del funcional de la densidad.</i>	27
III.1.4 <i>Aproximación local de la densidad (LDA).</i>	28
III.1.5 <i>Aproximación del gradiente generalizado (GGA).</i>	29
III.1.6 <i>Catálisis heterogénea.</i>	29
III.2 PROGRAMAS Y PARÁMETROS COMPUTACIONALES	31
III.2.1 <i>Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP).</i>	32
III.2.2 <i>Materials studio 4.4.</i>	32
III.2.3 <i>Visual molecular dynamics (VMD).</i>	32
III.2.4 <i>Parámetros computacionales.</i>	32
III.3 MODELOS DE SLAB	33
III.3.1 <i>Modelos estudiados.</i>	33
III.3.2 <i>Sitios de adsorción y orientación de la molécula de NaNO₃.</i>	35
IV. RESULTADOS.....	38
IV.1 GENERALIDADES.....	39
IV.2 SUPERFICIES METÁLICAS.....	39
IV.2.1 <i>Superficies de cobre.</i>	39
IV.2.2 <i>Superficies de paladio.</i>	40
IV.2.3 <i>Superficies de rodio.</i>	42
IV.3 SUPERFICIES BIMETÁLICAS	44
IV.3.1 <i>Catalizadores bimetálicos de cobre en paladio (Cu/Pd).</i>	44

IV.3.2	Catalizadores bimetálicos de cobre/rodio (Cu/Rh).....	46
IV.4	FORMACIÓN DE NITRÓGENO (N ₂)	49
IV.4.1	Reacción entre dos moléculas de NO ₂ ⁻	49
IV.4.2	Reacción entre dos moléculas de NO.....	50
CONCLUSIONES		59
RECOMENDACIONES		61
BIBLIOGRAFÍA		62

RESUMEN

El desarrollo industrial de nuestras sociedades, aumenta consigo los niveles de contaminantes presentes en las distintas vertientes, elementos como: metales pesados, sales inorgánicas, materia orgánica, son descargados sin tratamiento previo en diferentes recursos acuíferos.

Por ello, se busca proporcionar una posible explicación a lo que sucede durante los procesos de catálisis experimental para la disociación de **NaNO₃**, empleando modelos de superficies metálicas sin defecto de Cu, Pd y Rh (100), (110) y (111) y sus combinaciones bimetalicas.

Los posibles sitios de adsorción para la molécula de nitrato, fueron: **lineal**, **puente**, **tetracordinado** y **tricordinado**, siendo más activos para la ruptura de enlaces N-O: los sitios, **lineal** seguido de **puente**, en superficies **(100)** y **(111)** de los catalizadores mono y bimetalicos de Cu, Pd y Rh.

Aunque en primera instancia los resultados fueron disociaciones parciales del NaNO₃, al añadir una segunda molécula, ya sea de **NO₂⁻** o **NO** se llegó a la formación de **N₂**, además de **N₂O** y **N₂O₂**, los cuales pueden ser intermediarios de reacción, ya que se prevé que con su hidrogenación se podría permitir la formación de **N₂**.

Palabras clave: catálisis, nitratos, superficies metálicas y bimetalicas, intermediarios de reacción, formación de N₂.

ABSTRACT

The industrial development of our societies get increased levels of contaminants present in the different sheds; elements such as heavy metals, inorganic salts, and organic matter are discharged without previous treatment in the different water resources.

This research seeks to provide a possible explanation of what happens during the process of experimental catalysis for the dissociation of **NaNO₃**, using models of non-defective metal surfaces of Cu, Pd and Rh (100), (110) and (111) and its bimetallic combinations.

The possible adsorption sites tested for nitrate molecule were: **linear**, **bridge**, **three-fold** and **four-fold**, being more active for the N-O bond cleavage the sites: *linear*, followed by *bridge*, in the surfaces (100) and (111), in mono and bimetallic catalysts of Cu, Pd and Rh.

Although the results only indicated partial dissociations of **NaNO₃** in the first instance; by adding a second molecule, either **NO₂⁻** or **NO** led to the formation of **N₂**, besides **N₂O** and **N₂O₂**, which can be reaction intermediaries, as foreseen that hydrogenation could allow the formation of **N₂**.

Keywords: catalysis, nitrates, metallic and bimetallic surfaces, reaction intermediates, formation of **N₂**.

PRESENTACIÓN

Fin del proyecto

Establecer mediante métodos teóricos la actividad catalítica de superficies metálicas perfectas de Cu, Pd y Rh; y, sus combinaciones bimetálicas (Cu/Pd y Cu/Rh) para la disociación de la molécula de nitrato de sodio.

Propósito del proyecto

Con este proyecto se busca proporcionar una base teórica que permita explicar el posible mecanismo de reacción experimental en la reducción catalítica de nitratos y por ende contribuir a disminuir o eliminar totalmente los efectos causados por la contaminación de dichas moléculas en los cauces naturales de agua, para la solución eficaz y rentable de uno de los principales problemas que aquejan a nuestras sociedades

I. INTRODUCCIÓN

El agua es el principal recurso natural y es indispensable para el mantenimiento de la vida, además de servir como insumo para muchas actividades realizadas por el hombre.

Se podría considerar que los niveles de recursos hídricos a nivel mundial aún son suficientes para cubrir todas las necesidades y usos del hombre; sin embargo, la extensión total de agua a nivel mundial es de 1386 millones de Km³, y, de este total el 97.5% lo comprende agua salada, dejando solo 2.5% de agua dulce disponible para las actividades humanas [1].

Para mayor comprensión de la distribución de recursos hídricos sobre el planeta se puede observar la figura N° I-I.

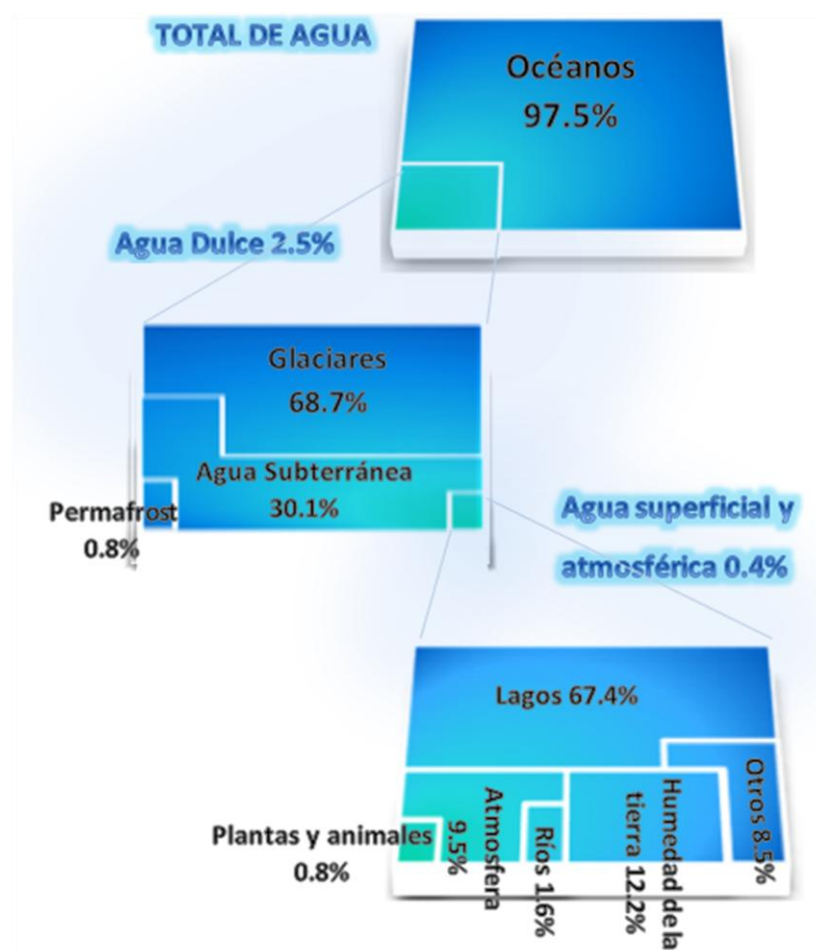


Figura N° I-I: Distribución global de recursos hídricos

Fuente: Summary of "World Water Resources at the Beginning of the 21st Century [1]

De toda la distribución, solo el agua dulce contenida en causas subterráneos (30.1%) y la presente en lagos y ríos, es de fácil obtención para satisfacer los requerimientos humanos, aunque en los últimos años el nivel de consumo sobrepasa la velocidad de regeneración de estos recursos.

Fenómenos como crecimiento demográfico, urbanización, incremento del nivel de vida, la industria, agricultura, ganadería, etc., generan gran cantidad de residuos que tienen un impacto negativo al ser descargados sin ningún tratamiento en fuentes acuíferas.

Las actividades que requieren de mayor cantidad de agua para su desarrollo son: la agricultura con 70%, seguida por actividades industriales con 20% y finalmente el consumo doméstico con 10% [2].

Estas tres actividades generan contaminantes para los ecosistemas y por ende para los recursos hídricos, por ejemplo, las tareas ganaderas y agrícolas generan vertidos compuestos por pesticidas, fertilizantes y restos orgánicos de animales y plantas, que en forma muy notable contaminan las aguas, principalmente las subterráneas, ya que, la lluvia provoca su percolación a través del suelo. Igualmente, residuos industriales y urbanos contienen gran cantidad de compuestos nocivos tanto orgánicos como inorgánicos (metales pesados, fluoruros, cloruros, óxidos, ácidos etc.).

Uno de los principales contaminantes presentes en dichos residuos, y al cual se enfoca esta investigación, son los compuestos de nitratos, estas moléculas son perjudiciales tanto para el hombre como para el medio ambiente, esto se debe a su bajo potencial de co-precipitación o adsorción [3].

En los ecosistemas, los nitratos son la principal causa de eutrofización de lagos y ríos [4, 5], generando una serie de problemas en la calidad del agua, tales como: excesivo florecimiento de fitoplancton, pérdida estética, agotamiento de oxígeno, transparencia reducida y muerte de peces [5]. Otro problema que se genera con una alta concentración de nitratos, es la producción de toxinas, olores y sabores que amenazan a la calidad de este recurso para el consumo humano [5].

Por otro lado, los nitratos son absorbidos con facilidad en la parte superior del tracto gastrointestinal de las personas, para luego ser distribuido al resto de tejidos [6], sufriendo así un proceso de transformación en nitritos (NO^{-2}), esto puede suceder tanto en la boca, por la flora microbiana, como en el intestino y colon del ser humano [7]. Los nitritos (NO^{-2}) formados pueden ser absorbidos fácilmente por el torrente sanguíneo generando así un compuesto tóxico conocido como metahemoglobina [8].

La metahemoglobina inhibe el transporte de oxígeno en la sangre, causando un déficit en este elemento y siendo la precursora de la cianosis clínica conocida como metahemoglobinemia o síndrome del bebé azul [8,9], dicha enfermedad puede afectar a niños menores de seis meses, mujeres embarazadas, personas adultas con acidez estomacal y personas con deficiencias en la enzima metahemoglobina reductasa [10].

La metahemoglobinemia se debe a la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} , causada por los nitritos presentes. Al combinarse la hemoglobina con Fe^{3+} , esta no es capaz de ligar los átomos de O_2 . La metahemoglobina puede originar cianosis, estupor y anoxia cerebral [11,12]. Adicionalmente los nitratos son precursores de compuestos cancerígenos como las nitrosaminas y nitrosamidas [4].

Por ello, la OMS (Organización Mundial de la Salud) establece un límite de 50 mg/L (o ppm) en el caso de nitratos y 1 mg/L para nitritos en agua de consumo humano. Por otro lado, en algunos países de la Unión Europea, los límites legales para nitratos y nitritos han sido fijados en 50 y 0.5 mg/L, respectivamente; mientras que para la descarga de aguas residuales el límite es de 50 y 10 mg/L respectivamente [4,13]. Finalmente, para la Agencia de Protección Ambiental de los EUA (EPA) el límite máximo es de 10 ppm de nitrógeno de nitratos [14].

La importancia de eliminar este tipo de compuestos radica en aumentar la calidad del agua, evitando sobrepasar los límites establecidos y por ende previniendo los riesgos para el ambiente y salud humana que se mencionaron anteriormente.

En el presente proyecto de fin de titulación, se busca proporcionar una base teórica para dar una posible explicación de los procesos de catálisis experimental, que se realizan con el objetivo de reducir total o parcialmente la concentración de nitratos en agua de consumo humano, así como aguas residuales. Para ello se utilizaron modelos de catalizadores reales, formados por las superficies metálicas de Pd, Cu y Rh y sus combinaciones bimetálicas, para comprender por qué son activas o no dichas superficies en la disociación de esta molécula.

Para cumplir con este propósito se plantearon los siguientes objetivos:

- Determinar teóricamente si son activas las superficies metálicas de Cu, Pd y Rh en la disociación catalítica nitratos.
- Establecer si las superficies bimetálicas (Cu/Pd y Cu/Rh) mejoran o no la actividad y selectividad en la catálisis de nitratos.
- Identificar los intermediarios de reacción que se forman y así dar una posible explicación del camino de reacción.
- Determinar los parámetros que pueden afectar al proceso de reacción y establecer teóricamente la medida en que lo hacen (efecto estructural y por composición).

II. ANTECEDENTES

II.1 Tecnologías para la reducción de nitratos

La reducción de nitratos en aguas de consumo humano y aguas residuales conlleva beneficios en la salud humana así como para el medio, es por ello que la mejora continua en los métodos que existen para su tratamiento debe ser un compromiso de todos.

Los nitratos son compuestos estables y solubles que presentan un bajo potencial para su co-precipitación o adsorción, estas características vuelven complicada la tarea de remover dichos compuestos mediante tecnologías tradicionales [3].

Actualmente, existen tres clases de métodos para la conversión de moléculas de nitrato a nitrógeno gaseoso, este último compuesto no representa ningún tipo de perjuicio para el ambiente ni para los seres humanos; dichos métodos son: los tratamientos fisicoquímicos, la reducción biológica o bacteriana y las técnicas catalíticas [15].

Las técnicas fisicoquímicas más empleadas para lograr la ruptura de los enlaces N-O son: intercambio iónico, ósmosis inversa y electrodiálisis. La principal desventaja que presentan estos métodos es que las moléculas de nitrato no son reducidas a compuestos inofensivos, por el contrario, son concentradas para luego ser tratadas o dispuestas, esto implica elevación en los costos de todo el proceso [3,16,17].

Los procesos biológicos son otro tipo de tratamiento para la reducción de nitratos, aquí se utilizan bacterias para descomponer dicha molécula. Este proceso puede ser heterótrofo o autótrofo, y, es reconocido como un método eficiente al momento de remediar corrientes contaminadas por residuos industriales, agrícolas o domésticos.

Sin embargo, la velocidad de reacción es muy reducida, requiere espacios físicos extensos, existe el riesgo de contaminación bacteriana en el agua tratada, requiere de la adición de compuestos químicos, tales como: etanol o fosfatos, y, se incrementa la demanda de cloro en el agua purificada por la biomasa que se produce como residuo [3,17,18,19].

Una alternativa a estos métodos de remediación y que ha sido tema de investigación en los últimos años, es la disociación catalítica de nitratos mediante el uso de metales nobles soportados en materiales como alúmina, carbón activado, etc. Acerca de estas técnicas se hablará con detalle más adelante.

La única deficiencia de los métodos catalíticos es la generación de amoníaco o amonio como subproductos de la reacción; en vista de ello, en los últimos años se ha experimentado con diferentes combinaciones metálicas y con el uso de distintos soportes con el fin de

obtener los mejores catalizadores para este proceso, reduciendo la formación de subproductos y redirigiendo el camino de reacción hacia la formación de nitrógeno.

II.2 Reducción catalítica de nitratos

Los métodos catalíticos para la reducción de nitratos han sido estudiados por varios investigadores en los últimos años, el punto más crítico de esta reacción es la generación de amoníaco o amonio como subproducto, es por esto, que las investigaciones han sido desarrolladas con el fin de aumentar la selectividad de los catalizadores, disminuir la generación de intermediarios (NO^{-2} , NO , N_2O) y obtener mayores cantidades de nitrógeno.

La reducción de nitratos es un conjunto de reacciones paralelas y consecutivas, donde el nitrato se transforma a nitrito y seguidamente pasa a convertirse en nitrógeno como producto principal de la reacción, además de la formación de amoníaco como sub-producto. La figura N° II-I ilustra lo mencionado.

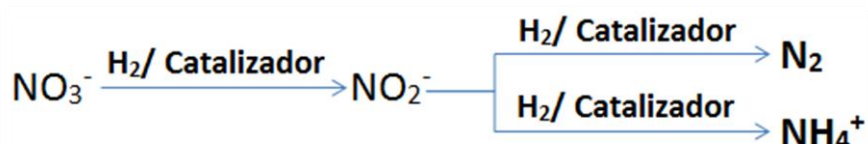


Figura N° II-I: Esquema del proceso para la reducción de nitratos

Fuente: Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water [20]
Hydrogenation of Nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon [21]

En el conjunto de reacciones que se producen se forman algunos intermediarios de reacción así como distintos productos [22]. A continuación se muestra la tabla con los intermediarios y productos de reacción identificados y los que posiblemente se formen.

Tabla N° II-I: Compuestos nitrogenados involucrados en la reducción catalítica de nitratos

Número de Oxidación	Fórmula	Nombre	Observación
5	NO_3^-	Nitrato	Substrato
4	NO_2	Dióxido de nitrógeno	Posible intermediario
3	NO_2^-	Nitrito	Intermediario conocido
2	NO	Óxido nítrico	Probable intermediario
1	N_2O	Óxido nitroso	Intermediario conocido
0	N_2	Nitrógeno	Producto conocido
-1	NH_2OH	Hidroxilamina	Producto a pH < 4
-2	N_2H_4	Hidracina	Sin información
-3	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	Amoníaco/Amonio	Producto conocido

Fuente: Supported bimetallic palladium catalysts for water phase nitrate – reduction [23]

Experimentalmente, en la mayoría de reacciones probadas, el nitrato que se ha consumido es remplazado con iones hidróxido, por ende la actividad y selectividad de los catalizadores depende fuertemente del pH del medio. Adicionalmente cabe mencionar que durante la disociación de este ión, se eleva considerablemente el pH del medio acuoso hasta tener valores básicos por arriba de 10. Estos valores de pH representan una disminución considerable en la calidad del agua para bebida [23], siendo necesario un control adecuado de esta variable, ya que, si el medio acuoso presenta condiciones básicas, la formación de amonio es fuertemente favorecida [20, 24].

Algunos autores han propuesto que el uso de CO₂ reduce la formación de amoníaco [25], ya que, el equilibrio entre CO₃²⁻ y HCO₃⁻ tiene un efecto *buffer* con un valor de pH cerca de 5, el cual es adecuado para la calidad del agua para consumo [20].

II.2.1 Catálisis en superficies metálicas.

Vorlop et al. [26] en el año de 1989 demostraron que los nitritos son reducidos en una reacción de hidrogenación, catalizada por paladio o platino y soportados en alúmina o sílica.

Actualmente se han probado catalizadores de Pd, Pt, Ru, Ir y Rh para la reducción de nitritos, sin embargo los que mayor actividad muestran para esta reacción son los catalizadores metálicos de Pt, Pd y Rh; aunque tienen una gran actividad, la generación de amoníaco es bastante alta en estos casos.

A pesar de que los catalizadores metálicos mostraron una alta actividad para la disociación de nitritos, la bibliografía menciona que son inactivos para la reducción de nitratos.

En la siguiente figura se muestra un resumen de lo dicho anteriormente ya que, se realiza una comparación entre la selectividad y actividad de estos catalizadores.

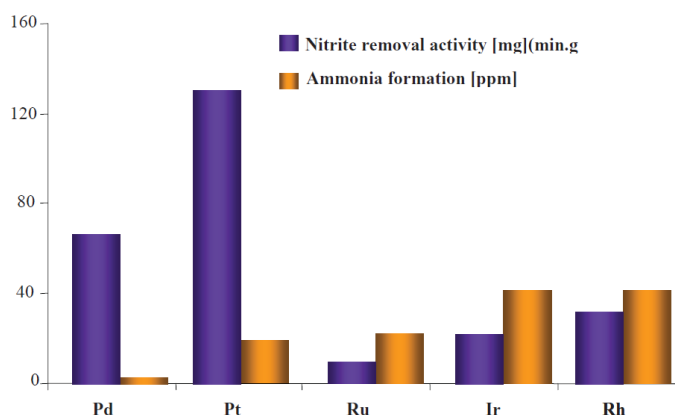


Figura N° II-II: Actividad y selectividad de distintos catalizadores para la reducción de nitritos

Fuente: Catalytical removal of nitrate and nitrite from drinking-water. [27]

II.2.2 Catálisis en superficies bimetálicas.

Para mejorar la reducción de nitratos se debe modificar el metal noble, sea este Pd, Rh, Ir, Ru o Pt, mejorando su actividad con algún elemento o compuesto, denominado promotor; esto se logra adicionando un metal de transición, como: Cu, Ni, Fe, Sn, In, Ag [28-32]. Hörold et al. [20] desarrollaron una reacción de hidrogenación catalizada por Pd modificado con Cu, reportando que esta combinación bimetálica es la más activa y selectiva para la transformación de nitratos a nitrógeno.

En la reacción de desnitrificación se han probado algunos tipos de catalizadores bimetálicos tales como: Cu/Pd [16, 33,34], Cu/Pt [33,34,35], Sn/Pd [31,36,37, 38], Cu/Rh [39] soportados en una gran variedad de materiales (carbón activado [13, 32, 39, 40,], resinas catiónicas [41], alúmina [42, 43], titanio [44, 45], óxidos metálicos [46, 47, 48, 49] y polímeros [41, 50]).

El gran número de catalizadores probados así como los soportes muestran la importancia que tiene esta reacción, ya que, se busca identificar que parámetros la afectan considerablemente y establecer que combinación bimetálica es la más activa y selectiva. Es por esto que la continuidad en estas investigaciones se hace indispensable para poder obtener un proceso eficiente en todo sentido.

A pesar de existir una gran cantidad de catalizadores, en los que más se han centrado las investigaciones han sido los bimetálicos formados por Cu/Pd, Sn/Pd y Cu/Pt, aunque, estos catalizadores también favorecen a la formación de amonio/amoniaco. En la figura N° II-III se muestra la actividad que presenta el Pd con distintos promotores y soportado en alúmina, así como los niveles de formación de amonio.

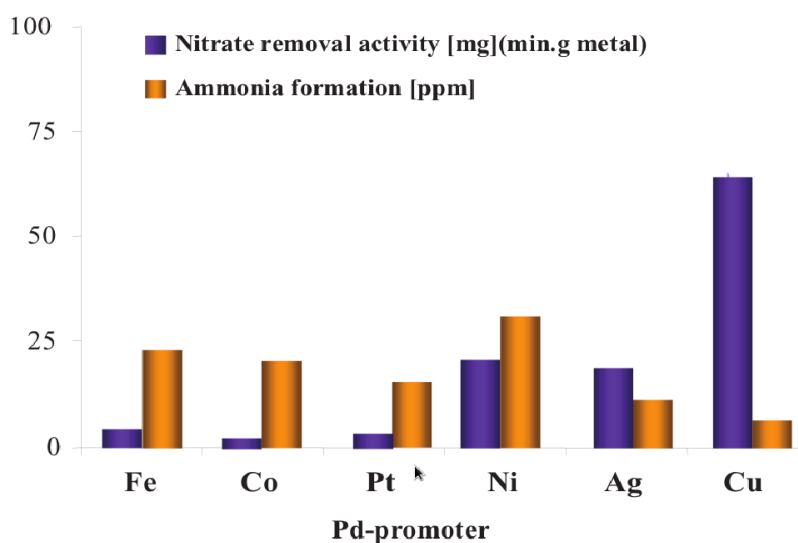


Figura N° II-III: Actividad y selectividad de Pd con distintos promotores.

Fuente: Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. [20]

En general, la actividad y selectividad de los catalizadores utilizados en la reducción de nitratos se ve afectada por muchos factores, tales como: la composición del catalizador, el soporte utilizado, el método de preparación de la reacción, el agente reductor y las condiciones de operación.

Por ejemplo, Soares et al. [40] estudiaron algunos catalizadores bimetalicos: Cu/Pd, Cu/Pt, Sn/Pd, Cu/Rh, todos ellos soportados en carbón activado. Concluyendo que la razón de composición entre el metal noble y el promotor es un factor crítico que influye en la actividad y selectividad de la catálisis. Demostrando en general, que la máxima actividad de los catalizadores se consigue con una razón de composición (entre promotor y metal noble) muy cercano a 1. Es decir, la misma cantidad de átomos del metal noble y el promotor representan la mejor combinación para la reducción de nitratos. El orden de actividad es el siguiente: Cu/Rh > Cu/Pd > Cu/Pt > Cu/Ir.

En cuanto a la selectividad, la formación de nitrógeno aumenta cuando incrementa el porcentaje de cobre en la composición del bimetalico. Para todos los sistemas estudiados, Soares et al. [40] encontraron que con un 75 % de cobre, conduce la reacción a la formación mayoritaria de nitrógeno.

Finalmente, varios materiales han sido estudiados como soporte para la reacción, por ejemplo: ZrO₂ [51], zeolitas [52 - 55], piedra pómez [56], fibra de vidrio [57], hidrocalcita [58, 59], etc. En ninguno de los soportes estudiados cambia considerablemente los aspectos más significativos para esta reacción (actividad y selectividad), aunque, el carbón activado ha presentado la mayor actividad, estabilidad y selectividad para la disociación de nitratos.

II.2.3 Mecanismo de reacción.

En la hidrogenación de nitratos catalizada por Cu/Pd se ha identificado la formación de algunos intermediarios [21, 56]. Wärnä et al. [60], sugirieron que la reducción de nitratos se desarrolla con un mecanismo compuesto de dos pasos:

- **Primer Paso.-** Adsorción de NO₃⁻ en sitios bimetalicos del catalizador, continuando con la reducción a NO₂⁻ para su posterior desorción hacia el medio acuoso.
- **Segundo Paso.-** Readsorción del nitrito en sitios metálicos del metal noble donde finalmente se realiza la reducción a los productos finales (N₂ y NH₄).

Estos autores proponen que para la reducción catalítica de nitratos, el intermediario clave en el metal noble puede ser el NO (ads). El mecanismo se puede apreciar en la figura siguiente.

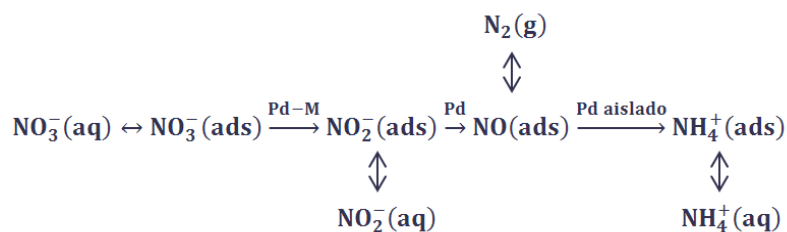


Figura N° II-IV: Mecanismo de reacción para la disociación catalítica de nitratos en bimetálicos.

Fuente: Kinetics of nitrate reduction in monolith reactor [60]

Por otro lado, Yoshinaga et al. [21] concluyeron que la selectividad del proceso es afectada por la estructura en la superficie del catalizador, luego de realizado el primer paso de la reacción, ya que es dominada por la hidrogenación de los nitritos intermediarios. En este caso los átomos de Pd con menor coordinación son los responsables de la formación de iones amonio.

Pintar et al. [61], contrario a lo dicho anteriormente, determinaron que la reducción de nitratos no es sensible a la estructura del catalizador; y, depende fuertemente del nivel de iones nitritos acumulados en el medio acuoso.

En otras investigaciones, Zhang et al. [62] concluyeron que el tamaño de los sitios activos podría influir en la selectividad de la reacción. Así mismo, reportaron que la hidrogenación catalítica de nitratos puede ser determinada por los tamaños de las partículas de paladio, así como, por el recubrimiento superficial de las especies nitrogenadas comparado con las especies reductoras. Estos autores sugirieron que la molécula de nitrato es activada en los sitios bimetálicos de la superficie y así se convierte a nitrito. El nitrito formado es reducido en los sitios metálicos de Pd expuestos en la superficie; y, es aquí donde la selectividad depende del tamaño de los átomos de Pd expuestos.

La formación de N_2 y NH_4 posee mecanismos de reacción totalmente distintos, ya que, para que se forme nitrógeno como producto de la reacción, se requiere la presencia de dos especies nitrogenadas adsorbidas en sitios cercanos. Proponiendo así, que en cúmulos bimetálicos con tamaños de 3.5 nm o menores, las partículas metálicas de paladio expuestas son demasiado pequeñas para activar a las dos especies nitrogenadas simultáneamente.

Por otro lado, la formación de amonio requiere solo una especie nitrogenada, por ende el tamaño no influye marcadamente. De igual manera, Zhang et al. [62] demostraron que la formación de amonio resulta principalmente del encuentro entre especies nitrogenadas y

especies hidrogenadas en la superficie de los sitios activos. La figura N° II-V muestra el esquema del mecanismo de reacción propuesto por Zhang.

De esta forma, la selectividad depende del recubrimiento de la superficie por las especies de nitrógeno e hidrógeno [22, 63].

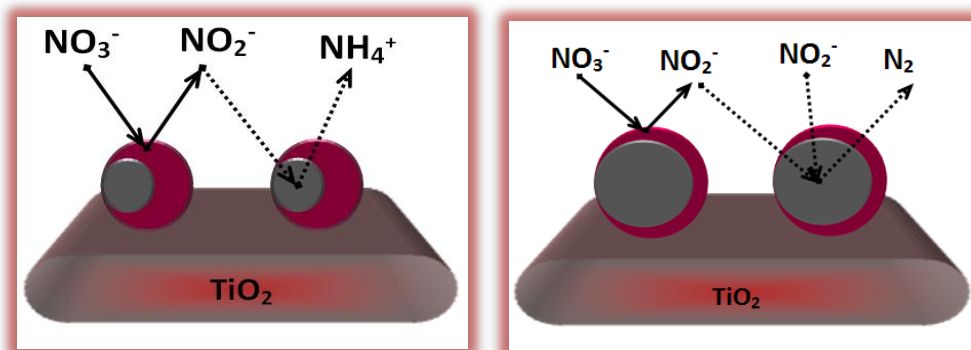


Figura N° II-V: Hidrogenación selectiva de nitratos en catalizadores de Pd-Cu/TiO₂ con diferentes tamaños de fases activas: (Izquierda) < 3.5nm; (derecha) > 3.5 nm. (O roja: cúmulos de Pd-Cu. O gris: sitios de paladio expuestos)

Fuente: Size-dependent hydrogenation selectivity of nitrate on Pd- Cu/TiO₂ catalysts [62]

Uno de los mecanismos más aceptados para esta reacción, es el propuesto por Epron et al. [35], quienes concluyen que el nitrato es reducido a nitrito por efecto del metal promotor (Cu), generándose así N₂, NO₂⁻ o NH₄⁺. Mientras que, el rol que cumple el metal noble (Pd) es activar el hidrógeno para que reduzca el Cu que ha reaccionado.

Un paso adicional al esquema propuesto por Epron et al. [35], fue formulado por Barrabés et al. [16], este paso consiste en la reducción del nitrito formado, debido a que el metal noble no cumple un rol específico en la reducción del nitrato, pero si actúa en el caso de nitritos.

La actividad promotora del Cu es atribuida a su preferencia de interacción con los átomos de oxígeno, en contraste con el Pd que prefiere interactuar con los átomos de N de los óxidos de menor valencia de este elemento [64].

Otro punto a tomar en cuenta, es la presencia de cationes en las sales de nitratos, ya que influyen en la velocidad de la reacción superficial, este valor incrementa en el siguiente orden: K⁺ < Na⁺ < Ca²⁺ < Mg²⁺ < Al³⁺.

Finalmente, Pintar et al. [65] determinaron que la energía de activación para la disociación de nitratos en Cu/Pd soportado en alúmina, es de 47 kJ/mol, mientras que, otros autores utilizando soportes de fibra de vidrio determinaron una energía de activación de 42.2kJ/mol [64].

III. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe todo lo relacionado con los materiales y métodos utilizados para la presente investigación, empezando con un resumen de la fundamentación teórica de los métodos mecano–cuánticos, es decir, una descripción de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y algunos otros aspectos relacionados con ella.

De igual manera, se detallarán los modelos teóricos construidos para esta investigación así como las herramientas computacionales utilizadas.

III.1 Fundamentación teórica

III.1.1 Mecánica cuántica y sus aplicaciones a la química.

Esta disciplina permite abarcar el estudio de las propiedades de la materia a escala atómica y molecular. Entre las tantas aplicaciones que se le ameritan a la mecánica cuántica, una es la de intervenir en la resolución de los problemas de la química, dando origen así, a la **Química Teórica** o **Química Cuántica**.

La química cuántica está inmersa en muchos aspectos de la química tradicional, teniendo aplicaciones en campos cinéticos, espectroscópicos, ciencias de materiales, desarrollo de fármacos, etc., y se ha convertido en uno de los motores de avance de la química. El principal factor que ha influenciado en gran medida para este desarrollo ha sido el acelerado avance informático y computacional.

Todo el desarrollo de la mecánica cuántica y por ende de la química teórica, se centra en la resolución de la **Ecuación de Schrödinger**, cuyo nivel de aproximación teórica depende del problema que se trate. Es así que para sistemas pequeños como el hidrógeno, helio o análogos, la exactitud con la que pueden ser tratados es bastante alta, no así para sistemas con un elevado número de átomos y electrones, en cuyo caso se hace necesario recurrir al empleo de métodos aproximados.

III.1.2 La ecuación de Schrödinger.

En 1925 Erving Schrödinger desarrolló una ecuación (**Eq. N° III-1**) para describir el comportamiento y la energía de sistemas mecano-cuánticos, es decir, de moléculas, átomos y partículas subatómicas. Para estas partículas, la ecuación de Schrödinger tiene un papel análogo a la Segunda Ley de Newton en la Mecánica Clásica [66].

$$\hat{H}_{(\vec{r},t)}\Psi'(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\delta\Psi'(\vec{r},t)}{\delta t} \quad \text{Eq. N° III-1}$$

Esta ecuación es de gran importancia en el desarrollo de la teoría de la mecánica cuántica y sus aplicaciones. Ya que, su solución es la función de onda (Ψ), la cual describe el estado y propiedades del sistema a tratar.

Además de contener el operador de energía ($\hat{H}_{(\vec{r},t)}$), conocido como Hamiltoniano, el cual viene dado por la ecuación III-2 [66]:

$$\hat{H}_{(x,y,z,t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{(x,y,z)}^2 + \hat{V}_{(x,y,z,t)} \quad \text{Eq. N° III-2}$$

Donde, los términos de las contribuciones energéticas tanto cinéticas (de electrones y núcleos atómicos); así como potenciales (por interacción entre dichas partículas), son representados por $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{(x,y,z)}^2$ y $\hat{V}_{(x,y,z,t)}$ respectivamente.

Cuando el término de energía potencial del Hamiltoniano no depende del tiempo, podemos obtener la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Es así que, para una partícula que se mueve en una dimensión, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo viene dada por la ecuación III-3 [67]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(\vec{r})}{d\vec{r}^2} + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad \text{Eq. N° III-3}$$

Para dar solución a esta ecuación se tiene muchas dificultades. Por lo general se suele utilizar la aproximación de Born–Oppenheimer [67], la cual propone que la masa de los protones y neutrones del núcleo es superior a la de los electrones, con una relación aproximada de 2000 a 1. Por ende se considera que el movimiento de estas partículas difiere considerablemente, teniendo así que la energía total del sistema es función de sus posiciones (Eq. N° III-4).

$$E = T_{\text{Nuc}} + V_{\text{Nuc-Nuc}} + E_{\text{el}} \quad \text{Eq. N° III-4}$$

En la ecuación III-4, el término más complicado de obtener es la energía electrónica (E_{el}) mientras que, la energía cinética de los núcleos (T_{Nuc}) y la energía por interacción de los núcleos ($V_{\text{Nuc-Nuc}}$), se pueden obtener fácilmente desde el punto de vista clásico.

Para calcular la energía de los electrones es necesario resolver la ecuación de Schrödinger solo para estas partículas, pero, tomando como estáticas las posiciones de los núcleos, teniendo así:

$$\hat{H}_{\text{el}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E_{\text{el}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)\Psi_{\text{el}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad \text{Eq. N° III-5}$$

El hamiltoniano de la ecuación III-5 contiene las contribuciones para la energía electrónica, como: la energía cinética (T_e) de los electrones, la interacción electrón – electrón (V_{ee}) y la energía potencial de la interacción electrón - núcleo (V_{Ne}) [66].

Por ende, la ecuación III-5 debe resolverse por métodos aproximados. Y, dentro de los métodos ab-initio existen dos estrategias para su resolución: la primera son los métodos basados en la función de onda y la segunda se basa en la teoría del funcional de la densidad [68, 69].

III.1.3 Teoría del funcional de la densidad.

Uno de los métodos alternativos al utilizar la ecuación de onda para resolver la ecuación de Schrödinger es el propuesto en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT – Density Functional Theory). Este método no se centra en la obtención de la función de onda del sistema, si no, en el cálculo de la densidad de probabilidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ [66].

El primer teorema de Hohenberg-Kohn (HK) [70] nos propone que para cualquier molécula con un estado fundamental no degenerado, la energía del estado fundamental (E_0), la función de onda, así como cualquier otro observable, se puede determinar de forma exacta a partir de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ de dicho estado. Es así que, la energía se la puede expresar como funcional de la densidad de la siguiente manera:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \text{mín}\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad \text{Eq. N° III-6}$$

El hamiltoniano de la ecuación III-6 contiene las contribuciones de la energía electrónica, siendo equivalente al que aparece en la ecuación III-5. La única diferencia entre estos dos términos, es que en el hamiltoniano de III-6, las interacciones núcleo – electrón (V_{Ne}) son conocidas como potencial externo (V_{ext}).

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn [70], demuestra que es posible obtener la energía del estado fundamental minimizando el funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ con respecto a la densidad. En vista de que el potencial externo depende de la densidad y, más no de la función de onda, se puede extraer del hamiltoniano en la ecuación III-6, llegando así a:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \text{mín}\langle \psi | \hat{H}_0 | \psi \rangle + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{Eq. N° III-7}$$

Donde, \hat{H}_0 contiene las contribuciones energéticas tanto cinéticas $T[\rho]$, como por repulsión electrónica $V_{ee}[\rho]$, estas no dependen de ninguna manera del potencial externo.

Más tarde en 1965, Kohn y Sham elaboraron uno de los métodos más potentes y populares dentro de DFT para calcular la energía (E_0) a partir de la densidad de probabilidad

electrónica (ρ_0) [71]. Este consiste en un sistema ficticio de electrones que no interactúan entre sí, los cuales se ven afectados por la misma función de energía potencial ($v_s(r_i)$) de manera que la densidad electrónica del estado fundamental ($\rho_s(r_i)$) del sistema ficticio es igual a la densidad electrónica del estado fundamental real del sistema tratado.

De esta forma, la ecuación de Kohn y Sham para la obtención de la energía a partir de la densidad electrónica viene dada por la ecuación III-8:

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_v[\rho] = \int \mathbf{V}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \bar{\mathbf{T}}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \mathbf{E}_{xc}[\rho] \text{ Eq. N}^\circ \text{ III-8}$$

Donde, el primer miembro de la derecha en la ecuación III-8 ya quedo definido en la ecuación III-7, $\bar{\mathbf{T}}_s[\rho]$ es la energía cinética del sistema de partículas, $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ es la energía de Coulomb clásica y finalmente $\mathbf{E}_{xc}[\rho]$ se conoce como energía de intercambio y correlación.

De estos, los tres primeros son evaluables a partir de la ρ , mientras que, el último presenta un mayor grado de complejidad para su resolución. Es por esto que, para tener una elevada precisión en la resolución de cálculos utilizando DFT, la clave de todo es dar una adecuada aproximación al funcional de intercambio y correlación. A continuación se da un resumen de las principales aproximaciones.

III.1.4 Aproximación local de la densidad (LDA).

Es una de las aproximaciones con las que se cuenta para la descripción del funcional de energía de intercambio y correlación $\mathbf{E}_{xc}[\rho]$ y su método de desarrollo es uno de los más sencillos basándose en que la densidad electrónica $[\rho]$ varía muy poco con respecto a la posición(r). La ecuación propuesta por Hohenberg-Kohn [70] para describir este sistema está dada por la ecuación III-9.

$$\mathbf{E}_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho)d\mathbf{r} \text{ Eq. N}^\circ \text{ III-9}$$

Donde, $\epsilon_{xc}(\rho)$ es el funcional de energía de intercambio más la de correlación, por cada electrón presente en un gas de electrones homogéneo. Para este fin, se considera la existencia de un sistema ficticio conocido como **Jellium**. De esta forma, se puede reemplazar la densidad $[\rho]$ de cada punto del sistema real por la de **Jellium**, ignorando así los cambios en esta variable por su inhomogeneidad [72].

Asimismo, se considera que $\epsilon_{xc}(\rho)$ se origina de la sumatoria de las partes de intercambio y correlación.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad \text{Eq. N° III-10}$$

Los resultados que se obtienen con este funcional son realmente buenos, aunque, las energías de enlace no son muy precisas y tienden a ser sobrestimadas.

III.1.5 Aproximación del gradiente generalizado (GGA).

En el formalismo de LDA se considera que la densidad varía lentamente con la posición, generando así efectos locales en la energía de intercambio y correlación. Para mejorar esta descripción se integraron los efectos del gradiente de la densidad. Esta metodología para la resolución del funcional de Kohn–Sham se conoce como aproximación del Gradiente Generalizado.

Se trata de una corrección a los métodos de LDA la cual incluye las variaciones de la densidad electrónica con respecto de la posición, por ende, se considera una aproximación semilocal [66]. Dentro de la formulación matemática para el funcional de intercambio y correlación ahora se incluye tanto la aproximación local de la densidad así como, el gradiente en la densidad electrónica.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d\mathbf{r} \quad \text{Eq. N° III-11}$$

En la actualidad existen varios funcionales basados en la aproximación de GGA, que ayudan en la descripción de la energía de intercambio y correlación, algunos de estos son:

- Perdew-Wang 86 (PW86)[73, 74]
- Becke-Perdew (BP)[75]
- Lee-Yang-Parr (LYP)[76]
- Perdew-Wang 91 (PW91)[77, 78]
- Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[79]
- Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE)[80]

III.1.6 Catálisis heterogénea.

Gonzo [81] define a la catálisis como el fenómeno que transcurre cuando en alguna de las etapas de la reacción, participa una sustancia que no toma parte de la estequiometría del proceso total, pero que, cambia las propiedades cinéticas del sistema reaccionante.

En el caso de la catálisis heterogénea, los catalizadores siempre presentan un estado físico diferente al de las sustancias reactantes. Por lo general, el catalizador se encuentra en estado sólido mientras que, los reactivos y productos se presentan en distintas fases fluidas

(líquida o gaseosa). Por ende, la reacción se lleva a cabo sobre la superficie del catalizador, proporcionando así un camino de reacción distinto al que se daría si no estuviera presente.

El mecanismo de reacción que se produce bajo la influencia de catalizadores se desarrolla en dos etapas, que son:

- En la primera etapa, uno o más de los sitios activos de la superficie se convierte en un intermediario de reacción en la superficie.
- Mientras que en la segunda etapa se regeneran los sitios activos que han reaccionado, induciendo así, a la conservación del catalizador.

La catálisis heterogénea por medio de superficies metálicas reviste una gran importancia para la mayoría de procesos industriales, es por ello que este sector invierte en la investigación de catalizadores para obtener mayores rendimientos en sus reactores, purificar productos, etc. Los primeros ejemplos son las reacciones desarrolladas por Van Marun en 1976 (deshidrogenación de alcohol) y Fritz Haber en 1910 (fabricación de amoníaco).

III.1.6.1 Catalizadores.

En general, cualquier sólido puede afectar la velocidad de una reacción, la diferencia se halla en, sí la acelera o la retarda; en el primer caso se lo conoce como catalizador mientras que en el segundo se le llama inhibidor.

Industrialmente, los catalizadores de interés pueden ser metales (Pt, Pd, Ag, Ni, Rh, etc.), óxidos y ácidos. Tanto en forma pura, mezclados o soportados. Para considerar que un catalizador es eficiente se deben tomar en cuenta tres aspectos que son de interés en el desarrollo de una reacción; estos son: actividad, selectividad y estabilidad.

A la actividad se la puede definir como la propiedad de modificar una reacción, con respecto a su velocidad en ausencia del catalizador, la selectividad le permite al catalizador favorecer la generación de un producto entre varios de ellos, es decir, evita la generación de productos indeseados. Finalmente la estabilidad del catalizador es la capacidad de mantener su actividad y selectividad durante un tiempo de uso considerable.

En la presente investigación, se consideró utilizar como modelos de catalizadores a los metales de Pd, Cu y Rh, ya que, experimentalmente están dentro del grupo de los más estudiados, presentando resultados favorables tanto en actividad como selectividad para la disociación de nitratos.

III.1.6.2 Tipos de adsorción

En vista de que todos los sólidos utilizados como catalizadores tienen la capacidad de adsorber superficialmente a distintas moléculas o átomos que se encuentren circundantemente, la interacción que se produce entre la superficie y el adsorbato puede ser de dos tipos: fuerzas de Van der Waals o fisisorción y a través de verdaderos enlaces químicos o quimisorción.

Debido a la interacción producida entre superficie–adsorbato se origina una alteración de la estructura electrónica de la molécula o átomo adsorbido, al igual que la estructura de los átomos superficiales que forman el sitio activo.

Fisisorción.- Como ya se mencionó anteriormente, la interacción que se produce es debida a fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Este tipo de unión presenta algunas características:

- Es un proceso exotérmico en el que la energía calórica liberada o entalpía, es de aproximadamente entre 20 a 40 kJ/mol.
- Debido a que la energía que se genera no es lo suficientemente fuerte, el adsorbato conserva su identidad, es decir, no se rompe ninguno de sus enlaces.
- Este proceso no es específico, esto significa que no existe selectividad entre la superficie y el adsorbato.
- La fisisorción puede producirse en multicapas. Sobre la primera capa adsorbida en la superficie se pueden depositar otras capas de adsorbato.

Quimisorción.- La interacción entre superficie y adsorbato es considerada como un verdadero enlace químico. Las características que definen este tipo de interacción son:

- Las entalpías que se generan son mucho mayores que en la adsorción física y estas se pueden presentar en el orden de 100 - 500 kJ/mol.
- Este tipo de adsorción es bastante específica. Por ejemplo, el oro puede quimisorber algunas sustancias como el O₂ y CO; pero no el H₂ o el N₂.
- Implica la ruptura y formación de enlaces, por lo cual, el adsorbato no conserva su identidad electrónica o enlaces originales.

III.2 Programas y parámetros computacionales

En esta sección se describirán los programas a utilizarse para la ejecución de esta investigación, dichas herramientas son: **VASP**, que permite realizar los cálculos de las superficies modeladas, **Materials Studio 4.4**, es utilizado en el modelado de los *slabs*

periódicos, y finalmente **VMD**, que permite visualizar los resultados obtenidos en los cálculos realizados.

Además, se incluye una descripción de los parámetros computacionales más importantes utilizados dentro del código VASP.

III.2.1 Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP).

Este código computacional se utiliza para el desarrollo de cálculos mecano – cuánticos de primeros principios para sólidos y superficies. Dicho programa proporciona una solución a la ecuación de Schrödinger mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) y puede trabajar correctamente utilizando LDA, GGA o funcionales híbridos.

Dentro de este paquete los pseudopotenciales de Vanderbilt o el método del proyector de ondas aumentadas permiten describir la interacción entre electrones e iones. Mientras que, un conjunto base de ondas planas es utilizado para expresar la densidad de carga electrónica, potencial local, etc.

III.2.2 Materials studio 4.4.

Este programa es una herramienta de modelado de estructuras de distinta clase, como: cristales, metales puros, óxidos metálicos, materiales cerámicos, etc., ya que contiene una librería con las propiedades geométricas de varios compuestos cristalinos.

III.2.3 Visual molecular dynamics (VMD).

Es un programa que nos permite la visualización de estructuras después de haber realizado los cálculos respectivos, es decir, permite apreciar de forma gráfica los resultados obtenidos en cada cálculo realizado.

III.2.4 Parámetros computacionales.

Los cálculos se ejecutaron bajo la **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)**, implementada en el código computacional “**Vienna Ab-Initio Simulation Package**” (**VASP**) [82, 83, 84, 85]. El funcional de **Perdew and Wang** del año 1991 (**PW91**) [78] se utilizó para la determinación de la energía de intercambio y correlación, esto es, dentro de la Aproximación del Gradiente Generalizado **GGA** [77].

Para la representación de las funciones de onda se consideró el esquema del proyector de ondas aumentadas (**Projector Augmented Wave - PAW**) el cual fue propuesto por Bloch [86] y adaptado posteriormente por Kresse y Joubert [87].

En lo concerniente a la relajación atómica se utilizó el **algoritmo del gradiente conjugado**, este permite optimizar las geometrías de los distintos sistemas, de tal forma que las fuerzas sean menores a $0.04 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$. El criterio de convergencia para los cálculos auto-consistentes fue establecido para que la diferencia de energía entre dos pasos iterativos sea menor a 10^{-3} eV . Mientras que, en la optimización electrónica se consideró el uso del algoritmo RMM-DIIS y la energía cinética para el conjunto base de ondas planas fue optimizado en 450 eV

Para el muestreo de la energía se utilizó la red de **Monkhorst-Pack** (MP) [88] con una separación de 0.05 Å^{-1} dentro de la **Zona de Brillouin**. Esto corresponde a una malla de puntos K de **3x3x1**.

Finalmente, cabe destacar que los cálculos fueron ejecutados utilizando la configuración de **capa cerrada** o **no-polarizada**, esto debido a costos computacionales; para mayor certeza se comparó los resultados obtenidos en **capa cerrada** con los resultados de cálculos con **capa abierta**, verificando que no varía sustancialmente ni la energía ni las distancias de enlace.

III.3 Modelos de *slab*

Para esta investigación se utilizó la representación de superficies mediante modelos periódicos de *slab*. La característica más importante de estos es la periodicidad con la que cuentan los sistemas modelados.

Un sólido representado bajo el modelo de *slab* se encuentra formado por átomos repetidos ordenadamente en los tres ejes dimensionales más un espacio vacío en el eje z. Obteniéndose cada punto de la estructura mediante simetría traslacional de un punto en la celda unitaria. Dicha celda es utilizada como punto de partida para el modelado de sistemas periódicos y puede definirse como una subdivisión de la red cristalina, pero que aún conserva todas las propiedades y características generales de la red completa [89].

III.3.1 Modelos estudiados.

En el estudio de la disociación catalítica de nitrato de sodio se utilizaron superficies periódicas de Cu, Pd y Rh. Así como, combinaciones bimetálicas de Cu/Pd y Cu/Rh.

Dentro de las superficies metálicas los modelos utilizados fueron *slabs* periódicos sin defecto de Cu, Pd y Rh. En cada caso se emplearon tres tipos de superficies para su estudio: (111), (110) y (100).

En el caso de los modelos de las superficies (111) y (100) estas constan de 4 capas atómicas y 9 átomos por capa, teniendo un total de 36 átomos en la supercelda, luego de haber expandido la celda unitaria 3 veces en los ejes x e y (3×3).

Mientras que para las superficies (110), la celda unitaria fue expandida 3 veces en el eje x y 2 veces en el eje y , (3×2), formando así una supercelda con 4 capas y 6 átomos por capa, dando un total de 24 átomos en el *slab*.

En vista de las condiciones periódicas de contorno que presentan cada uno de los modelos, se hace necesario introducir un determinado ancho de espacio vacío en la supercelda. Este vacío separa el conjunto de capas metálicas de su imagen periódica en el eje perpendicular a la superficie, evitando así una interacción entre ellos. El grosor de espacio vacío utilizado fue de 10 Å en el eje z . La figura N° III-I muestra los modelos (100), (110) y (111).

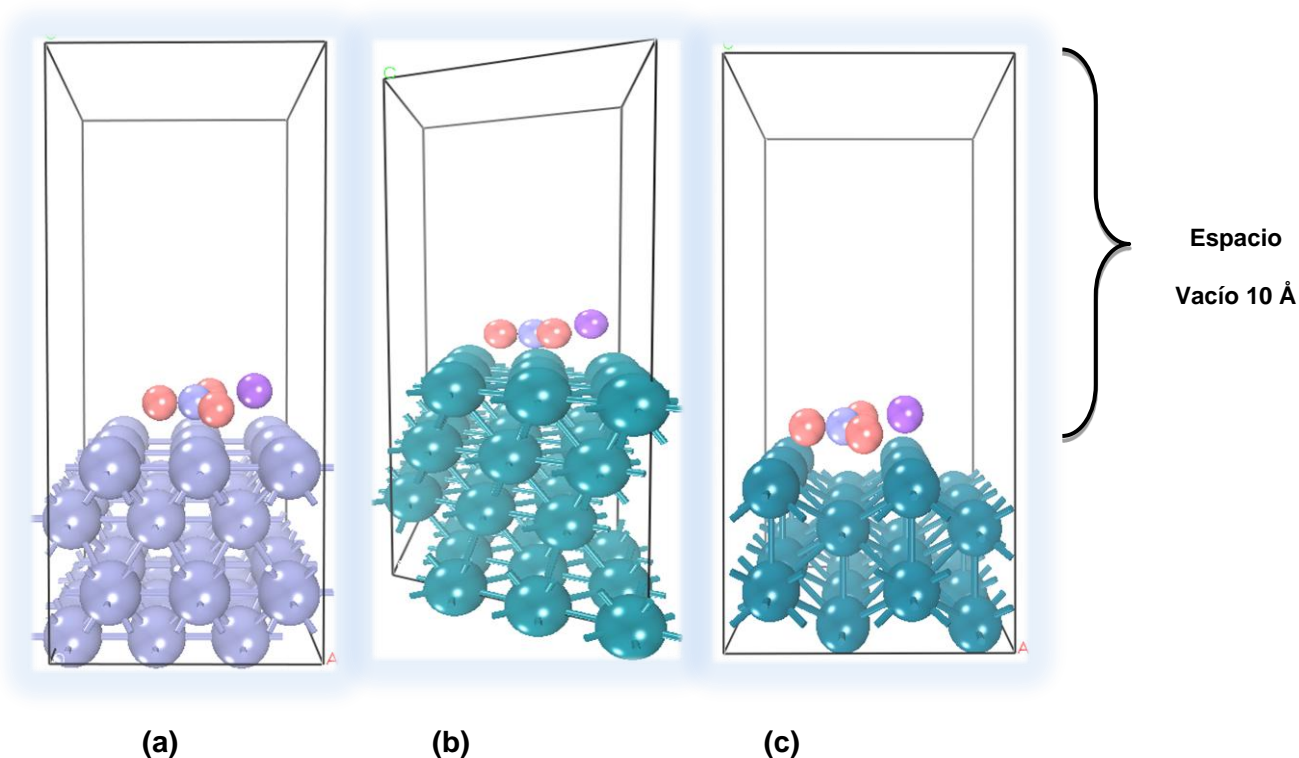


Figura N° III-I: Slabs periódicos de Cu, Pd y Rh, con espacio vacío de 10 Å, **a)** Cu (100) **b)** Pd (111) **c)** Rh (110).

Fuente: El Autor

Finalmente, para construir estos modelos se optimizaron los parámetros de red de cada especie (Cu, Pd y Rh), obteniendo resultados muy similares a los proporcionados en la literatura. Estos valores se pueden apreciar en la tabla siguiente.

Tabla Nº III-I: Contantes de red teórica y experimental de cada elemento metálico.

Elemento	Teórica	Experimental
Paladio	3.96	3.89 [90]
Cobre	3.64	3.61 [90]
Rodio	3.84	3.80 [90]

Fuente: El Autor.

Acerca de las superficies bimetalicas, se utilizaron los slabs metálicos que demostraron tener actividad en la disociación catalítica NaNO_3 , empezando por reemplazar átomos de la primera capa de la superficie del metal noble (Pd y Rh) con átomos del metal promotor (Cu). La siguiente figura presenta un bimetalico formado con una supercelda (100) (3x3) y tres átomos remplazados por Cu en su primera capa.

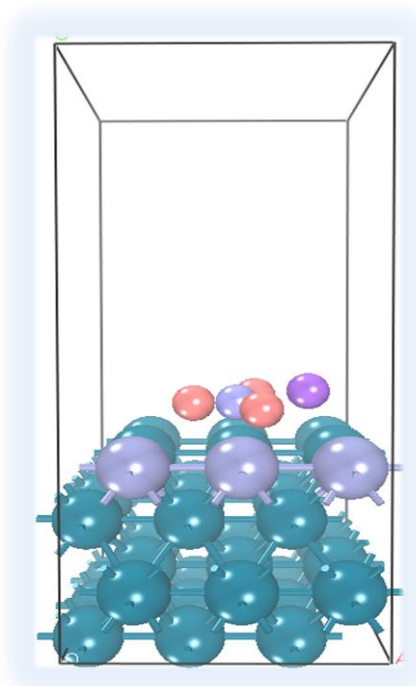


Figura Nº III-II: Modelo bimetalico formado con una superficie (100) (3x3), con 3 átomos de Cu

Fuente: El Autor

III.3.2 Sitios de adsorción y orientación de la molécula de NaNO_3

Al empezar con el estudio se modeló la molécula de nitrato de sodio empleando el software Materials Studio, para luego de ello optimizarla, con el fin de que se encuentre en el estado energético más bajo al momento de ejecutar los cálculos en conjunto con las superficies metálicas. La siguiente figura muestra la molécula empleada con sus distancias de enlace originales y optimizadas.

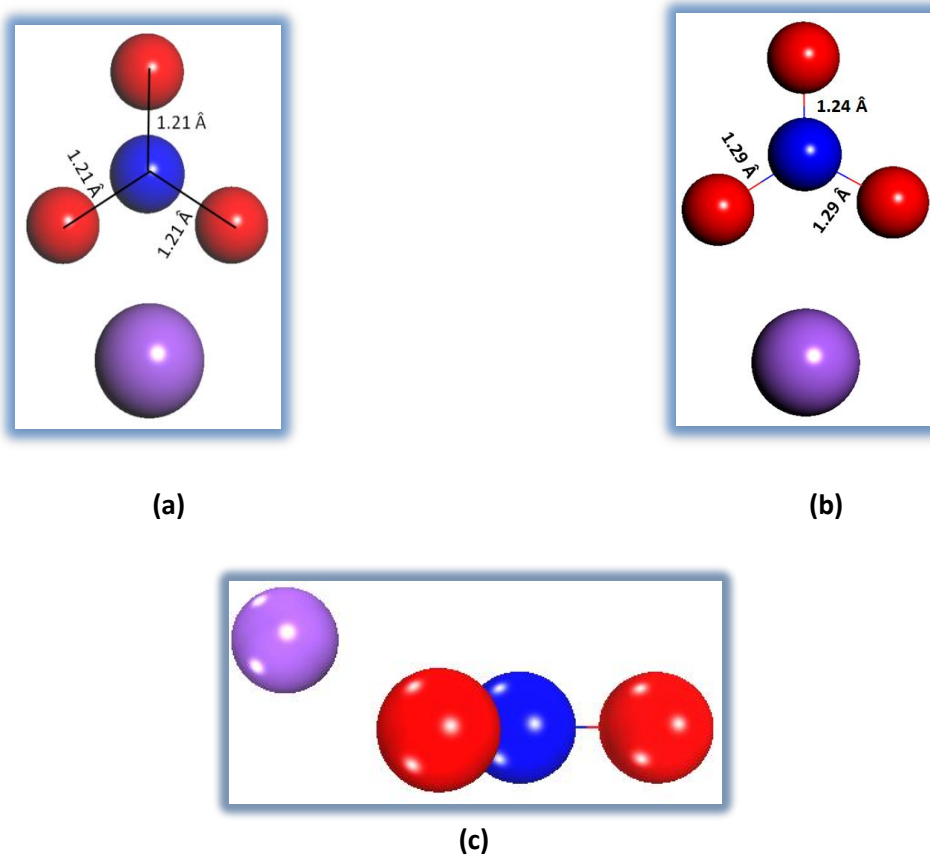


Figura N° III-III: Molécula de NaNO_3 . **(a)** Molécula modelada **(b)** Molécula optimizada **(c)** Molécula optimizada – vista lateral

Fuente: El Autor

La molécula de NaNO_3 se ubicó en diferentes sitios de adsorción de las supercerdas modeladas. En la figura N° III-IV se puede observar las distintas ubicaciones, así como la orientación de la molécula.

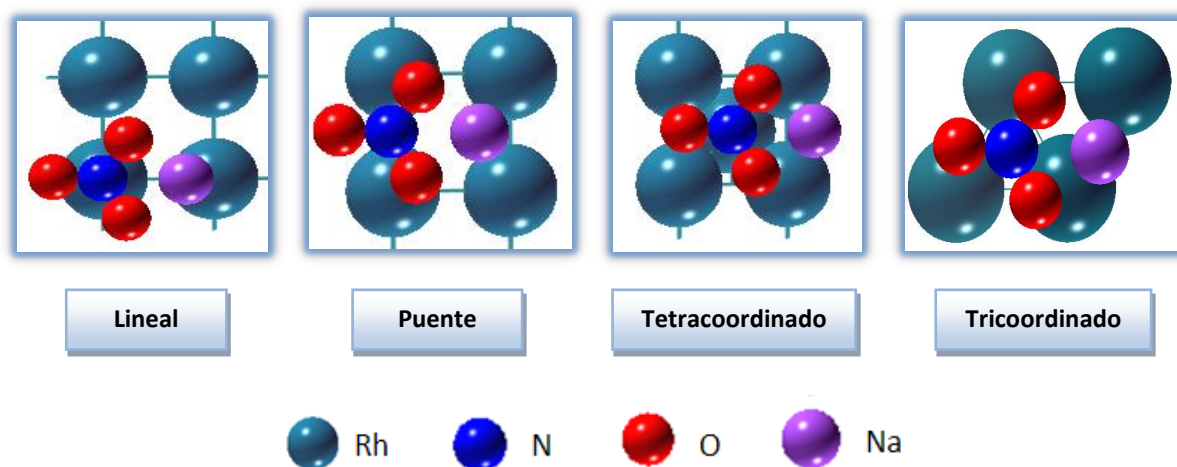


Figura N° III-IV: Sitios de ubicación de la molécula de NaNO_3 en los *slabs* modelados. Vista superior

Fuente: El Autor

Describiendo la gráfica mostrada, los sitios de adsorción probados fueron: **lineal**, el cual consiste en ubicar la molécula de nitrato de sodio haciendo coincidir el átomo de N con un átomo de la superficie de forma lineal y perpendicular a la misma; **punte**, esta se logra ubicando a la molécula perpendicularmente, de tal forma que el átomo de nitrógeno coincida con el espacio formado entre dos átomos de la primera capa de la superficie. Estos dos sitios de adsorción son iguales en las superficies (100), (110) y (111).

Finalmente, los sistemas estudiados se modelaron probando dos sitios más: **tricordinado** y **tetracordinado**, que consisten en ubicar la molécula perpendicularmente, de manera que el átomo de nitrógeno coincida con el espacio formado por tres átomos en la superficie (111) y con cuatro átomos en las superficies (100) y (110) respectivamente.

IV. RESULTADOS

IV.1 Generalidades

En el presente capítulo se detallan los resultados obtenidos, se pueden resumir dentro de tres escenarios posibles, los cuales se detallan en la siguiente figura.

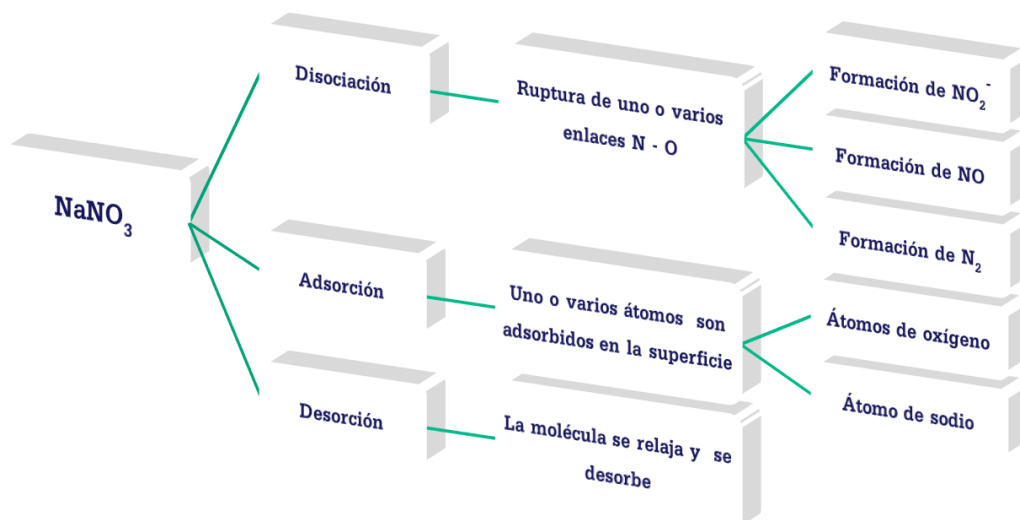


Figura N° IV-I. Mapa de resultados para la interacción entre NaNO_3 y superficies metálicas
Fuente: El Autor

Como este estudio está enfocado en obtener la disociación de moléculas de nitrato, se detallarán únicamente los resultados en los que sucedió la ruptura de enlaces N-O y por ende la reducción de nitratos a nitritos.

IV.2 Superficies metálicas

IV.2.1 Superficies de cobre.

En la siguiente tabla se detalla los resultados que corresponden a distancias N-O, N-centro metálico, distancia vertical (átomo más cercano de la molécula formada a la superficie) y la energía de disociación.

Tabla N° IV-I. Distancias de enlace y energías de disociación de la molécula de NaNO_3 , catalizada por modelos de superficies de Cu.

Superficie	Composición	Sitio de adsorción final	$d_{\text{N-O1}}$ (Å)	$d_{\text{N-O2}}$ (Å)	$d_{\text{N-O3}}$ (Å)	$d_{\text{N-M}}$ (Å)	d_{z} (Å)	$E_{\text{dis.}}$ (eV)	Molécula formada
100	Cu	Tetracordinado	1.27	4.13	1.30	3.05	1.92	-2.080	NO_2^-
111	Cu	Tricordinado	1.30	3.43	1.26	3.00	1.61	-1.874	NO_2^-
		Puente	1.30	1.26	4.42	3.04	1.80	-1.809	NO_2^-

Fuente: El Autor

Los datos resaltados con amarillo corresponden a las distancias finales de los enlaces **N – O** rotos, como se puede apreciar, los catalizadores monometálicos de cobre presentan muy baja actividad para la reducción de nitratos, ya que, únicamente en tres de las muestras probadas la molécula se disoció parcialmente.

Cabe mencionar que las superficies (111) presentaron mayor actividad a diferencia de los cortes (100) y (110), destacando así también que no hubo un sitio activo mayoritario ya que, cada caso se desarrolló en distintos sitios de adsorción. Finalmente los valores en la energía de disociación (entre **-1.8** y **-2 eV**) demuestran que la reacción se puede realizar espontáneamente, ya que, es exotérmica.

Estos datos se los puede apreciar gráficamente en la siguiente figura,

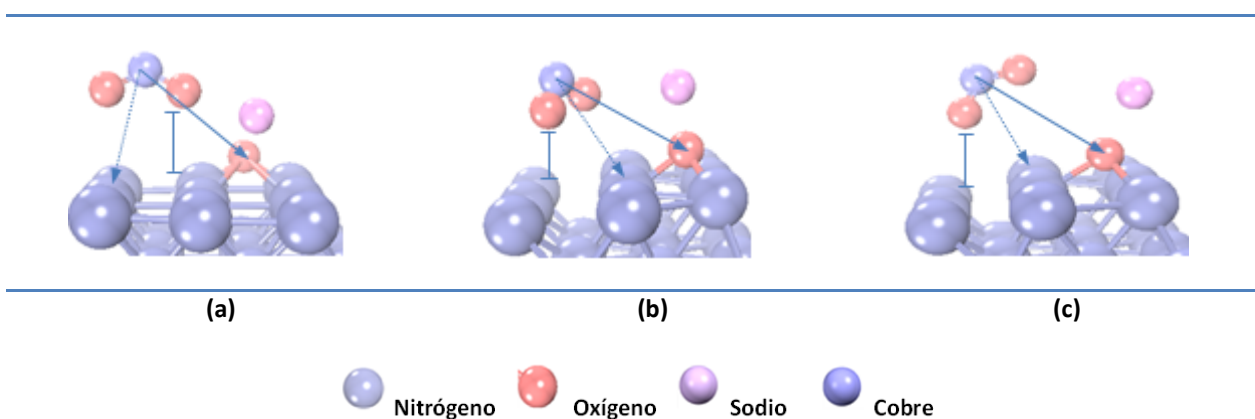


Figura Nº IV-II. Disociación de enlaces N-O durante la reducción de nitratos en: **a)** una superficie (100) en un sitio de adsorción tetracordinado **b)** un sitio de adsorción tricordinado de una superficie (111) **c)** una superficie (111) con la molécula adsorbida en el sitio puente.

Fuente: El Autor

Como descripción de las distancias de enlace presentadas en la figura IV-II, la línea punteada (--->) corresponde a la distancia entre el nitrógeno de la molécula y el centro metálico más cercano, la línea continua (—>) indica la distancia del enlace N-O que se rompió durante la reacción y (I) representa la distancia vertical. Esta misma nomenclatura se aplicara para todas las gráficas que se presentan en esta investigación.

IV.2.2 Superficies de paladio.

De igual manera se detalla los resultados obtenidos al momento de catalizar la reducción de nitratos con paladio, se presentan las distancias de enlace finales y energía de disociación.

IV.2.3 Superficies de rodio.

A diferencia de los catalizadores monometálicos probados anteriormente, las superficies de rodio demostraron un alto nivel de actividad para la reducción de moléculas de nitrato a nitritos, ya que se encontraron más casos de disociación y adicionalmente se logró la ruptura de dos enlaces de **N – O**, formando así la molécula de óxido nítrico (**NO**) la cual es un posible intermediario de la reacción en la formación de **N₂**.

Dichos resultados se detallan en la tabla IV-III.

Tabla Nº IV-III. Distancias de enlace y energía de disociación de la molécula de NaNO₃ en superficies metálicas de rodio.

Superficie	Composición	Sitio adsorción final	d_{N-O1} (Å)	d_{N-O2} (Å)	d_{N-O3} (Å)	d_{N-M} (Å)	d_z (Å)	E_{dis} (eV)	Molécula formada
100	Rh	Puente	1.30	3.21	1.26	3.05	2.02	-2.624	NO ₂ ⁻
		Lineal	3.12	3.13	1.25	1.88	1.89	-3.835	NO
		Puente	4.41	1.27	1.30	3.06	1.94	-2.519	NO ₂ ⁻
		Lineal	1.34	1.26	4.62	1.97	1.87	-3.012	NO ₂ ⁻
110	Rh	Lineal	1.27	1.27	3.74	2.97	1.84	-2.401	NO ₂ ⁻
111	Rh	Puente	1.27	1.29	3.83	3.00	1.88	-2.686	NO ₂ ⁻
		Lineal	3.69	1.18	3.53	1.79	1.78	-3.899	NO

Fuente:El Autor

Como ya se mencionó, al emplear catalizadores monometálicos de rodio los resultados mostraron mayor actividad que los otros metales (Cu y Pd), a diferencia de Soares et al. [13] quienes afirmaron la inactividad de diferentes catalizadores metálicos (incluido Rh) en la reducción de nitratos.

Sin embargo, los resultados obtenidos en esta investigación concuerdan con la información proporcionada por Witónska et al., [92] quienes demostraron que los catalizadores monometálicos de rodio tienen un elevado nivel de actividad para la reducción de nitratos; de igual manera, comprobaron que la selectividad de los mismos está dirigida a hacia la formación de nitrógeno, ya que, en las pruebas que realizaron con catalizadores 5% de Rh en Al₂O₃, en las cuales se formó una mínima cantidad de amonio.

En el caso del Rh hay un mayor número de disociaciones parciales en la superficie (100) seguida de (111) y finalmente (110). En cuanto a los sitios activos siguen predominando las superficies en donde la molécula se adsorbió de forma lineal y puente.

Finalmente los valores de la energía de disociación siguen siendo óptimos, ya que, se demuestra que la reacción se produce por sí sola, es decir es espontánea al ser exotérmica, estos valores oscilan entre **-2.4 a -3.8 eV**.

A continuación se detallan de forma gráfica los resultados obtenidos en los catalizadores de rodio.

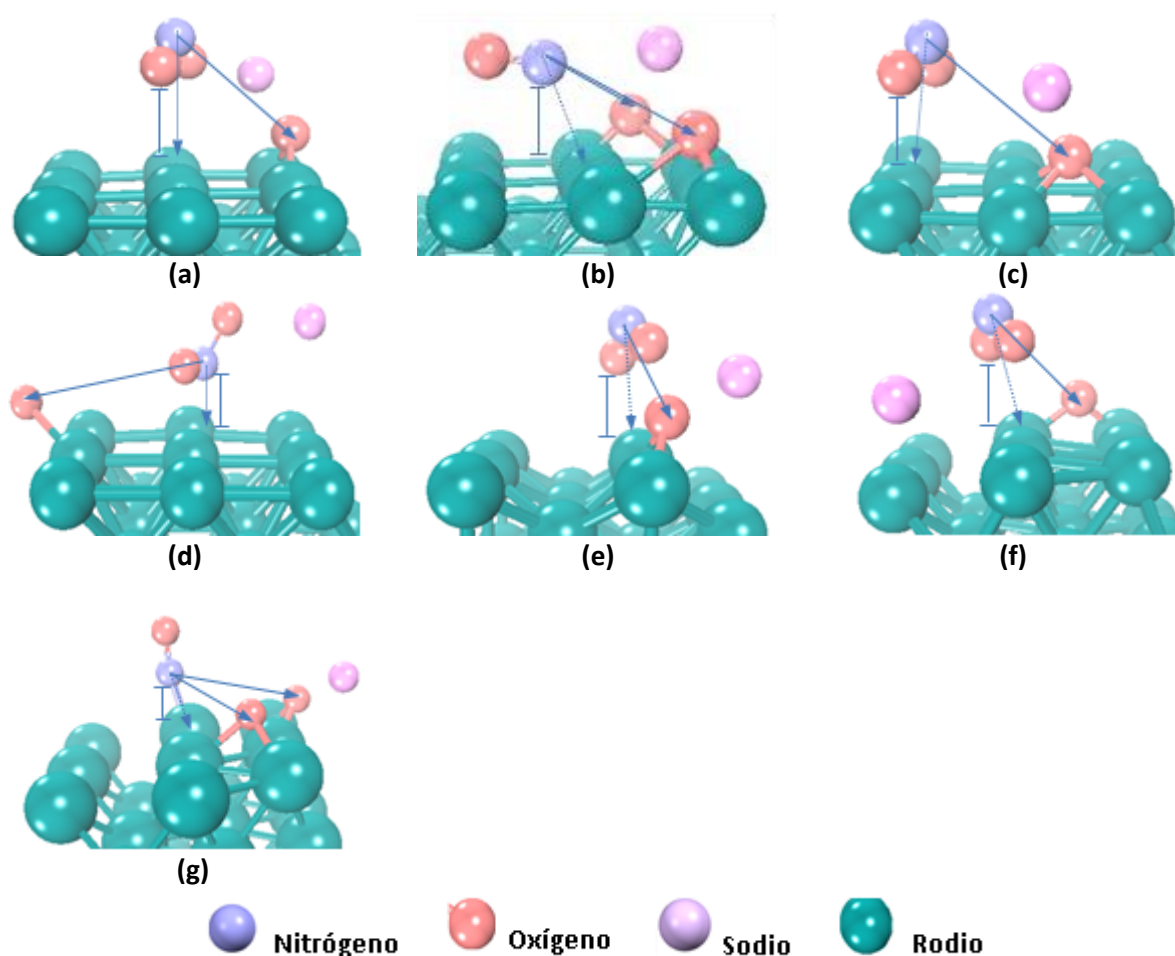


Figura N° IV-IV. Disociación de un enlace N-O de la molécula de nitrato de sodio en: **a)** una superficie (100) con la molécula adsorbida en un sitio puente **b)** con la molécula adsorbida linealmente en una superficie (100) **c)** una superficie (100) con la molécula adsorbida en puente **d)** con la molécula adsorbida linealmente en una superficie (100) **e)** en una superficie (110) con la molécula adsorbida de forma lineal **f)** con la molécula adsorbida en un sitio puente de la superficie (111), **g)** una superficie (111) con la molécula adsorbida en un sitio lineal.

Fuente: El Autor

Hay que recordar la descripción de los enlaces en las gráficas presentadas, la línea punteada (---->) corresponde a la distancia entre el nitrógeno de la molécula y el centro metálico más cercano, la línea continua (—>) indica la distancia del enlace N-O que se rompió y (⊥) representa la distancia vertical

Con los resultados obtenidos en los slabs metálicos se continuó el estudio, esta vez combinando un metal promotor, el Cu, con las superficies de rodio y paladio que si mostraron actividad catalítica.

Como ya se explicó en la metodología (apartado III.3) se reemplazaron átomos de la primera capa en los slabs de rodio o paladio por átomos de cobre, de esta forma se modelaron las superficies bimetálicas para comprobar su actividad catalítica en la reacción estudiada. A continuación se detallan los resultados obtenidos en cada superficie bimetálica.

IV.3 Superficies Bimetálicas

IV.3.1 Catalizadores bimetálicos de cobre en paladio (Cu/Pd).

La modificación de superficies metálicas de paladio con átomos de cobre, es una de las combinaciones bimetálicas que más se ha estudiado en la disociación catalítica de nitratos [16, 33, 34], por ser uno de los catalizadores más activos y selectivos a la hora de producir nitrógeno como producto principal de la reacción [91]. Es por ello que se utilizó un modelo de este catalizador para la presente investigación.

Los catalizadores metálicos de paladio fueron aquellos de corte superficial (100) y (111), en ambos casos con la molécula de nitrato adsorbida paralelamente entre dos centros metálicos (**puente**) de la superficie. Las modificaciones a la superficie fueron hasta con 4 átomos de cobre, no se procedió con un mayor número de sustituciones ya que con 4 ya se disminuyó la actividad catalítica.

Los resultados obtenidos para los modelos bimetálicos se detallan en la tabla IV-IV, se presentan los datos referentes a distancias de enlace final (entre el átomo de nitrógeno y los átomos de oxígeno) así como, las energías de disociación para cada caso.

Tabla N° IV-IV. Distancias de enlace y energía de disociación de la molécula de NaNO_3 en superficies bimetalicas de Cu/Pd

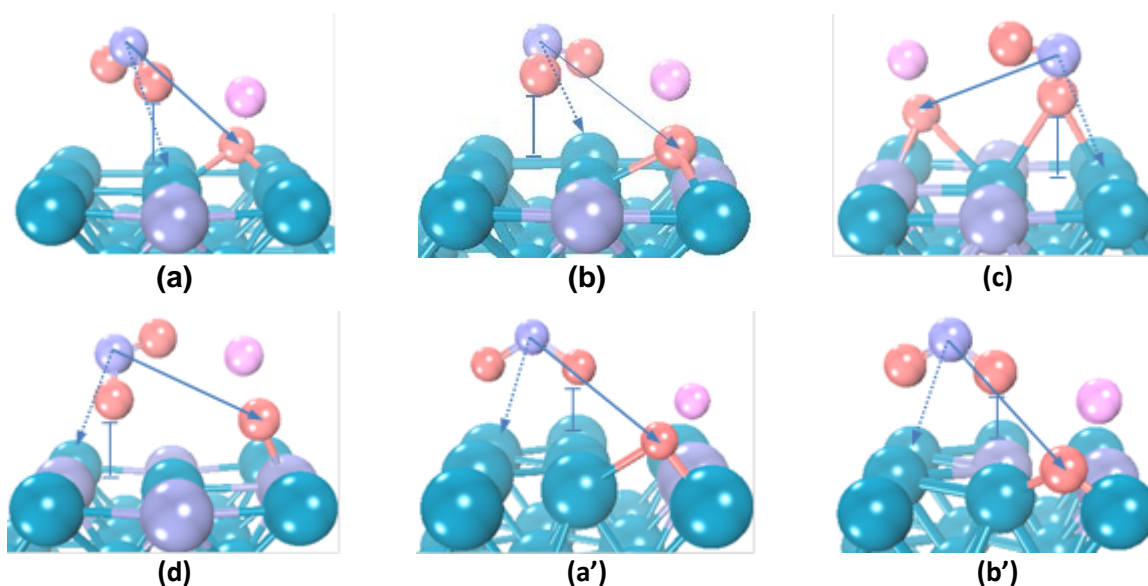
Superficie	Composición	Sitio adsorción final	# Dopajes	d_{N-O1} (Å)	d_{N-O2} (Å)	d_{N-O3} (Å)	d_{N-M} (Å)	d_{\uparrow} (Å)	$E_{dis.}$ (eV)	Molécula formada
100	Cu/Pd	Puente	1 Cu	1.32	3.51	1.21	3.15	2.06	-0.719	NO_2^-
		Tricordinado	2 Cu	3.87	1.29	1.27	3.10	1.79	-1.301	NO_2^-
		Tricordinado	3 Cu	4.13	1.24	1.31	3.21	1.59	-1.196	NO_2^-
		Tricordinado	4 Cu	4.20	1.24	1.32	3.21	1.40	-1.256	NO
111	Cu/Pd	Puente	1 Cu	1.28	1.25	4.05	3.14	2.12	-1.791	NO
		Puente	1 Cu	1.28	1.26	4.15	3.20	2.11	-1.887	NO_2^-
		Puente	2 Cu	1.28	1.26	4.16	3.19	2.10	-1.889	NO_2^-
		Puente	3 Cu	1.28	1.26	4.18	3.20	2.11	-1.879	NO_2^-

Fuente: El Autor

Como se puede apreciar, la actividad catalítica se mantiene, es decir, se produjo la reducción de la molécula de nitrato a nitrito en los modelos bimetalicos. A pesar que la disociación solo fue parcial, el resultado concuerda con estudios experimentales que confirman la actividad de catalizadores bimetalicos para la reducción de nitratos a nitritos como primer paso de la reacción (Wärnä et al. [60]).

De igual forma los valores en las energías de disociación obtenidas, demuestran que la reacción es exotérmica y dichos valores energéticos van dentro del rango de -0.7 a -1.8 eV.

Las siguientes figuras muestran de forma gráfica los datos presentados:



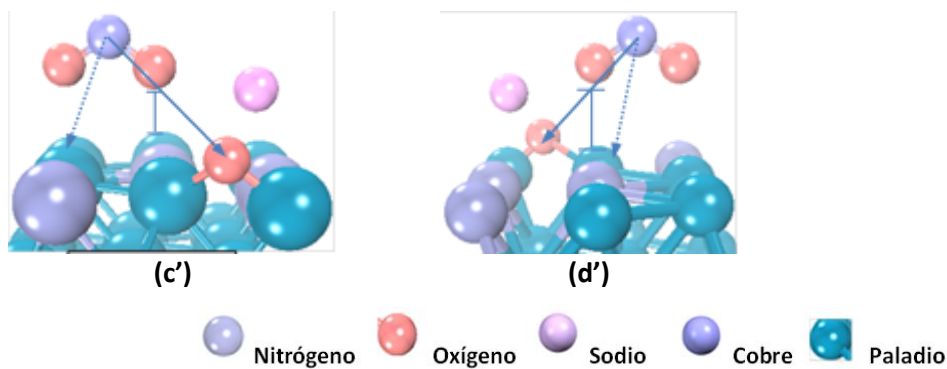


Figura Nº IV-V. Disociación de un enlace N-O de la molécula de nitrato en superficies bimetálicas de Cu/Pd: **Superficies bimetálicas de Cu/Pd (100) con:** **a)** la sustitución de un átomo de Pd por un átomo de Cu **b)** la sustitución de dos átomos de Pd por átomos de Cu **c)** la modificación de tres átomos de paladio con átomos de cobre **d)** la modificación de 4 átomos de Pd por átomos de Cu.

Superficie bimetálica de Cu/Pd (111) con: **a')** un átomo de Pd sustituido por un átomo Cu **b')** 2 átomos de cobre reemplazando a dos átomos de paladio **c')** 3 átomos de paladio sustituidos con 3 átomos de Cu **d')** 4 átomos de Cu reemplazando átomos de paladio de la superficie.

Fuente: El Autor

Cabe mencionar que la descripción de los enlaces en las gráficas continua siendo la misma, la línea punteada (----▶) corresponde a la distancia entre el nitrógeno de la molécula y el centro metálico más cercano, la línea continua (—▶) indica la distancia del enlace N-O que se rompió y (\perp) representa la distancia vertical.

IV.3.2 Catalizadores bimetálicos de cobre/rodio (Cu/Rh).

Con los resultados obtenidos en la disociación de nitratos catalizada por superficies metálicas de rodio, se procedió a formar los slabs bimetálicos con aquellos modelos que si mostraron actividad en la reacción estudiada, de igual forma se utilizaron átomos de cobre como metal promotor.

Esta combinación no ha sido muy estudiada experimentalmente debido a los costos que implica emplear este metal como catalizador, en este caso, para realizar una comparación se utilizaron los datos presentados por Witónska et al., [92] quienes estudiaron la actividad y selectividad de catalizadores mono y bimetálicos de rodio.

Por estas razones el utilizar métodos teóricos – computacionales nos dan una pauta de la actividad que puede mostrar dicho elemento en la disociación catalítica de nitratos.

Los resultados obtenidos se detallan en la siguiente tabla:

Tabla N° IV-V. Distancias de enlace y energía de disociación del sistema $\text{NaNO}_3/\text{Cu}/\text{Rh}$.

Superficie	Composición	Sitio adsorción final	# Dopajes	$d_{\text{N-O1}}$ (Å)	$d_{\text{N-O2}}$ (Å)	$d_{\text{N-O3}}$ (Å)	$d_{\text{N-M}}$ (Å)	d_i (Å)	$E_{\text{dis.}}$ (eV)	Molécula formada
100	Cu/Rh	Puente	1 Cu	1.30	4.23	1.26	3.07	2.03	-2.53	NO_2^-
		Puente	2 Cu	1.31	4.27	1.26	2.95	1.97	-2.43	NO_2^-
		Puente'	1 Cu	4.03	1.28	1.27	3.07	2.04	-2.59	NO_2^-
		Puente'	2 Cu	4.01	3.49	1.20	2.92	1.98	-2.20	NO
		Puente''	1 Cu	5.09	1.30	1.26	3.13	2.04	-2.71	NO_2^-
		Lineal	1 Cu	1.26	1.33	3.76	1.96	1.86	-2.79	NO_2^-
110	Cu/Rh	Puente	1 Cu	1.27	1.30	4.49	3.08	1.87	-2.27	NO_2^-
		Lineal	1 Cu	3.93	1.18	3.59	1.78	1.77	-3.42	NO
111	Cu/Rh	Puente	1 Cu	1.26	1.29	4.74	3.00	1.94	-2.87	NO_2^-
		Puente	2 Cu	1.27	4.19	1.29	3.05	2.05	-2.26	NO_2^-
		Puente	3 Cu	1.26	4.60	1.30	2.96	1.96	-2.44	NO_2^-
		Puente	4 Cu	1.26	4.69	1.30	2.97	1.97	-2.16	NO_2^-

Fuente: El Autor

Con los resultados obtenidos se puede concluir que los catalizadores bimetalicos de rodio siguen siendo los más activos para la reducción de nitratos. Ya que, adicional a la formación de NO_2^- (resultado previo de otras superficies) se dio la ruptura de dos enlaces N-O, formando así otro intermediario de reacción que es el óxido nítrico (NO).

En cuanto a la composición bimetalica de los catalizadores de Cu/Rh, Witónska et al., [92] afirma que mientras más alto es el contenido de cobre del catalizador, hay una mayor formación de nitritos; esto se verifica en las superficies (111) donde se promovió la superficie hasta con 4 átomos de cobre.

En las superficies (100) y (110) se realizaron dos sustituciones de átomos de Pd con átomos de cobre; resultando la formación de los intermediarios ya conocidos NO_2^- y NO, esto concuerda con datos experimentales [92], los cuales confirman que la modificación con átomos de cobre en catalizadores monometalicos de rodio no incrementa sustancialmente su actividad para la reducción de nitratos. Aunque siguen siendo los más activos [13].

De igual manera los datos demuestran que la reacción es exotérmica, los valores obtenidos oscilan entre **-2.1 a -3.4 eV**.

A continuación se presenta de forma gráfica los resultados tabulados anteriormente.

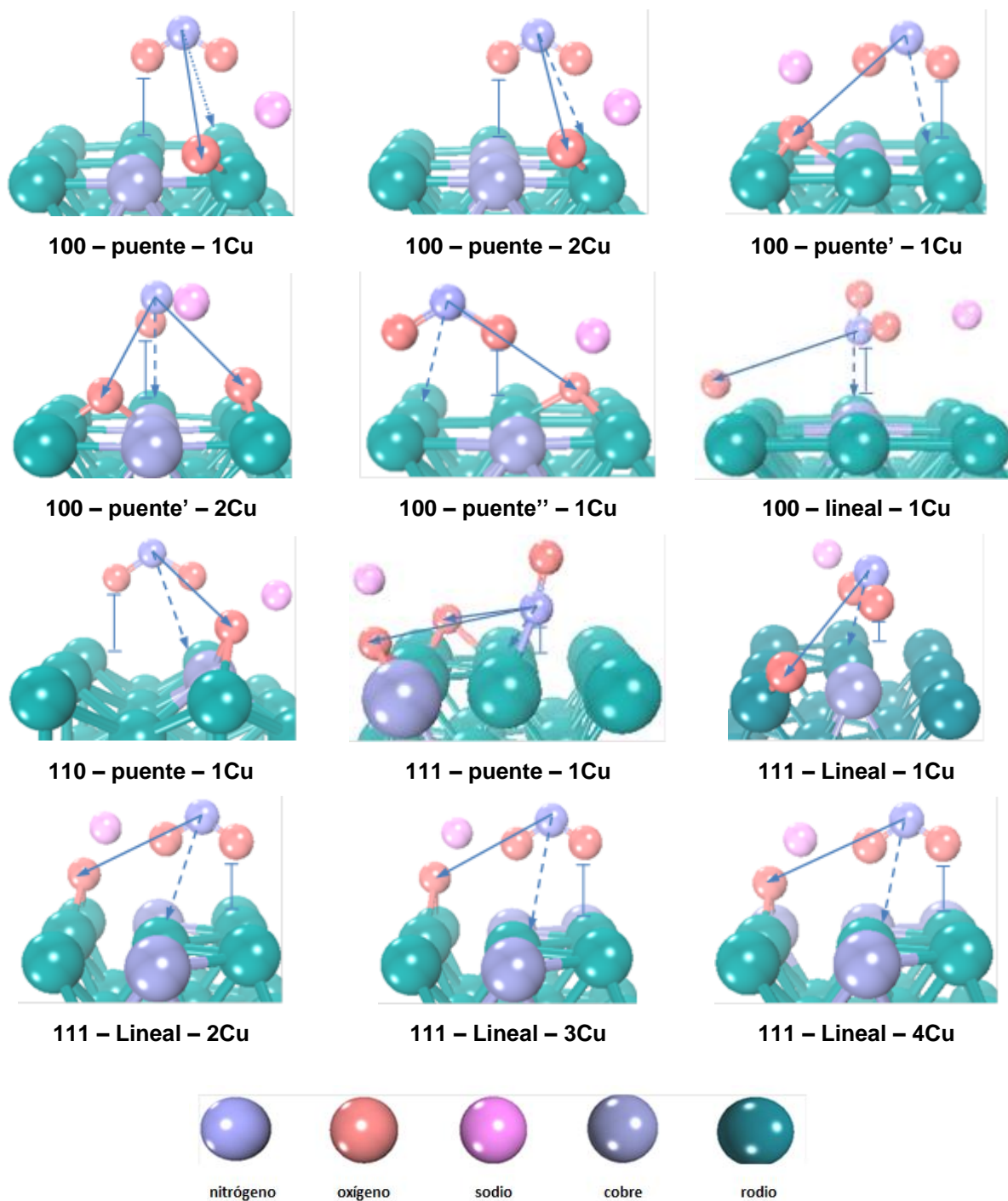


Figura Nº IV-VI. Disociación de uno o dos enlaces N-O en modelos de superficies bimetalicas de Cu/Rh.

Fuente: El Autor

La nomenclatura utilizada para describir los enlaces en las gráficas presentadas es la siguiente: la línea punteada (--->) corresponde a la distancia entre el nitrógeno de la molécula y el centro metálico más cercano, la línea continua (—>) indica la distancia del enlace N-O que se rompió y (⊥) representa la distancia vertical

IV.4 Formación de nitrógeno (N₂)

Todos los resultados obtenidos en las superficies metálicas y bimetálicas, nos dan la pauta para continuar con el estudio, ya que según Pintar et al. [61], una de las variables más importantes en la selectividad, es la cantidad de iones nitrito acumulados luego del primer paso de la reacción. Adicional a esta información, Zhang et al. [62] concluyó que dentro del mecanismo para la formación de nitrógeno es necesaria la presencia de 2 o más especies nitrogenadas adsorbidas en sitios cercanos.

Es por ello que la reacción es compleja, ya que, experimentalmente lo que sucede es una serie de reacciones paralelas, se decidió continuar con el estudio de un segundo paso para este mecanismo, que consistió en añadir una segunda molécula de nitrito u óxido nítrico para dar continuación a los resultados ya obtenidos.

IV.4.1 Reacción entre dos moléculas de NO₂⁻

La molécula de nitrito es el primer intermediario de reacción que se generó en este estudio, pero éste a su vez es más peligroso para la salud humana como para el medio ambiente, ya que, este compuesto es el precursor de los distintos riesgos que se han mencionado hasta el momento (síndrome del bebe azul, eutrofización de lagos y río, etc.).

Por estas razones, en los procesos de catálisis experimental como segundo paso para este complejo de reacciones se analiza la interacción entre dos moléculas de este tipo, adsorbidas en sitios cercanos.

Los resultados obtenidos de esta interacción condujeron a la formación de un segundo intermediario, la molécula de NO, dicho compuesto ya fue obtenido previamente como resultado de la disociación directa del NaNO₃ en catalizadores de Rh y Cu/Rh.

Adicional a este resultado, en uno de los casos estudiado se produjo la formación de óxido nitroso (N₂O), el cual es uno de los intermediarios claves para este proceso y que representa un paso previo a la formación de N₂.

Se comprobó la interacción de dos moléculas de NO₂⁻, únicamente sobre modelos de catalizadores monometálicos de Pd y Rh; esto se debe a la información presentada por varios autores en distintos estudios experimentales [13, 16, 22, 35], donde se afirma que las superficies metálicas de Pd y Rh tiene un elevado nivel de actividad para la disociación de las moléculas de nitritos.

Los valores de energía obtenidos en las superficies de paladio dan muestra de que las moléculas se encuentran ligeramente adsorbidas, pero mediante la hidrogenación de las

mismas se podría completar la ruptura de los enlaces N-O y llegar a obtener nitrógeno molecular y agua, esto sin saturar la superficie y ayudando a su regeneración, para que continúe el ciclo de reacciones. Mientras que, la energía de reacción o en este caso energía de formación de N₂O y NO en los modelos de superficies de Rh, implica que estos resultados son más favorables termodinámicamente.

Esta información es detallada en la tabla IV-VI y gráficas siguientes.

Tabla N° IV-VI. Distancias de enlace y energía de reacción de dos moléculas de 2NO₂⁻ en superficies metálicas de Pd y Rh.

Superficie	Ct	Sitio adsorción final	Sitio adsorción	d _{N-O1} (Å)	d _{N-O2} (Å)	d _{N-O1} (Å)	d _{N-O2} (Å)	d _{N-N} (Å)	d _{N-M} (Å)	d _↓ (Å)	Molécula formada	E _{reacción} (eV)
				Reactivo 1: NO ₂ ⁻		Reactivo 2: NO ₂ ⁻						
100	Pd	Puente		1.19	3.23	1.19	3.23	3.31	1.96	1.31	2NO	-3.16
100	Rh	Puente		1.19	3.06	1.19	3.06	3.01	1.93	1.30	2NO	-6.66
111	Rh	Lineal		4.6	3.16	1.20	3.42	1.14	3.38	2.46	N ₂ O	-6.30

Fuente: El Autor

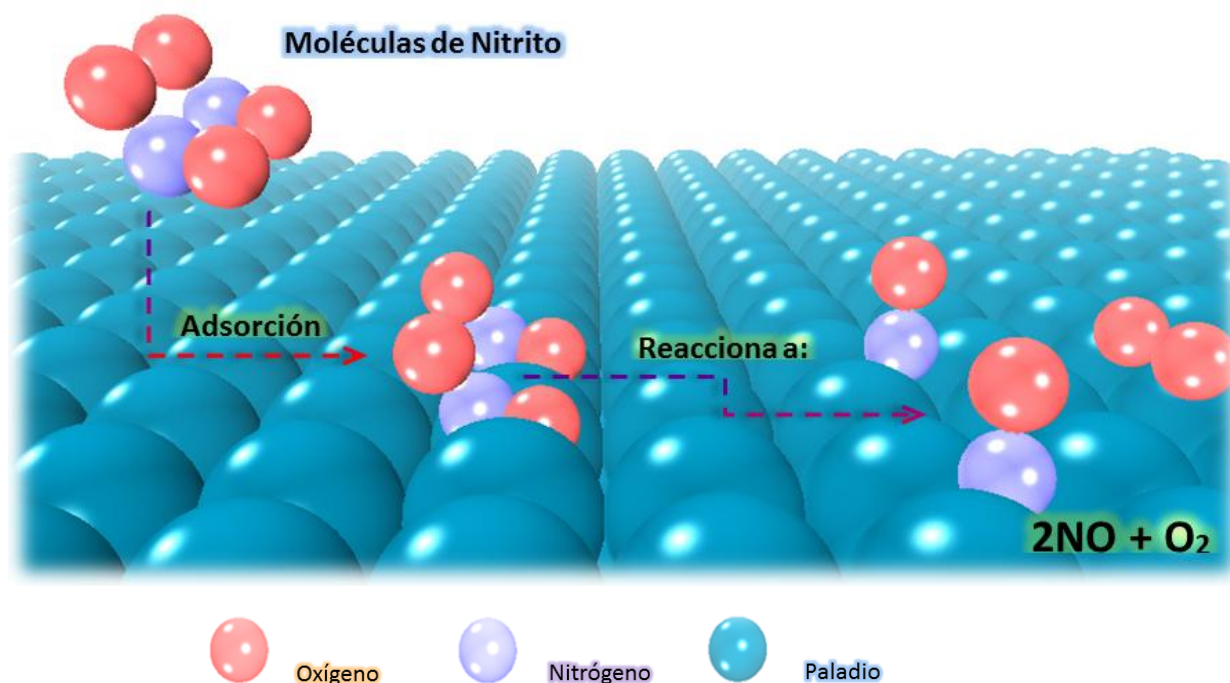


Figura N° IV-VII. Reacción entre 2 moléculas de NO₂⁻ en superficies metálicas (Pd o Rh)

Fuente: El Autor

IV.4.2 Reacción entre dos moléculas de NO

Como se había mencionado anteriormente, se estudiaron dos reacciones posteriores a la disociación de NaNO₃, la primera entre dos moléculas de 2NO₂⁻, cuyo resultado (formación

de NO) permite continuar con la segunda reacción, es decir adsorber dos moléculas de óxido nítrico (NO) en sitios cercanos y así estudiar la interacción entre estas dos moléculas con superficies metálicas (Pd y Rh) y con bimetálicas (Cu/Pd y Cu/Rh).

De esta reacción se obtuvieron algunos resultados de mucho interés, por ejemplo, la formación de N₂O, que es confirmado en estudios experimentales, ya que dicho compuesto aparece en todos los mecanismos de reacción propuestos como un intermediario clave.

Se obtuvo nitrógeno molecular como uno de los resultados y, aunque es el objetivo buscado en este tipo de investigaciones, se presenta con mayor probabilidad en las superficies de rodio, ya que, la energía de reacción demuestra que es mucho más exotérmica, pero experimentalmente, dicho metal cuenta con costos elevados, es por ello que se recurre a catalizadores de menor costo pero con actividad y selectividad similares, por ejemplo las superficies de paladio.

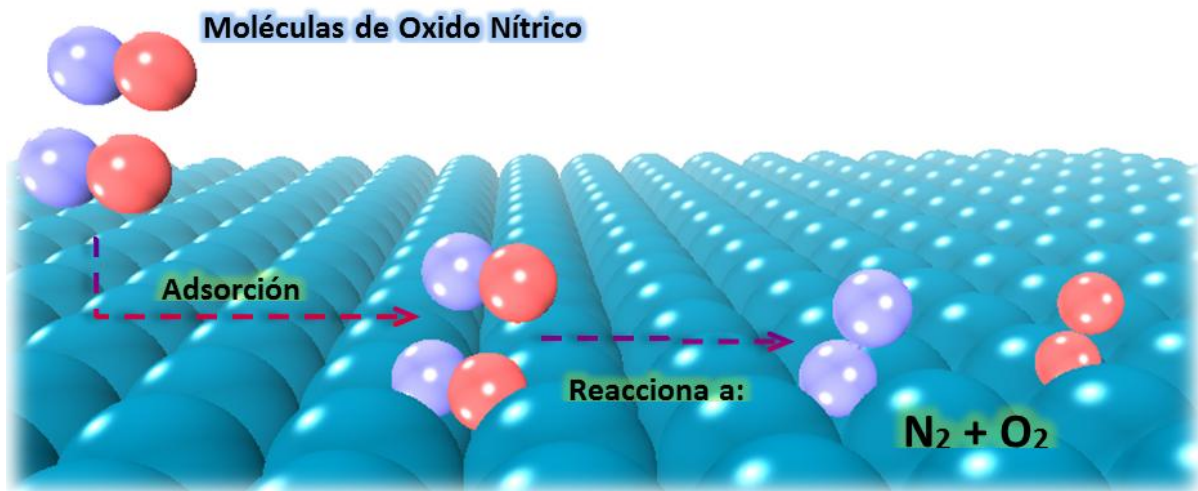
Y, como los resultados lo demuestran, las superficies de paladio también forman N₂ y N₂O, pero con valores más altos en la energía de reacción, si lo comparamos a los obtenidos en las superficies de rodio, esto puede deberse a la saturación de la superficie y falta de regeneración del catalizador, lo cual se solucionaría con la hidrogenación del sistema.

Estos datos se presentan en la tabla IV-VII y en las gráficas respectivas.

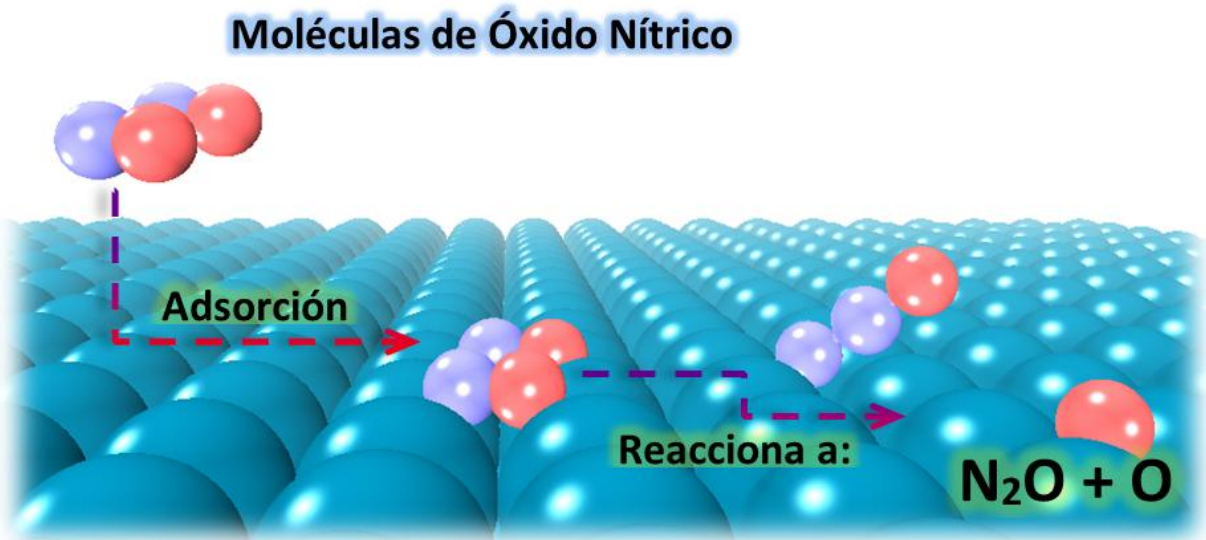
Tabla N° IV-VII. Distancias de enlace y energía de reacción de dos moléculas de NO en modelos metálicos de Pd y Rh.

Superficie	Sitio adsorción final	Configuración final	d_{N1-N2} (Å)	d_{O1-O2} (Å)	d_{N1-O1} (Å)	d_{N2-O2} (Å)	d_{N-M} (Å)	d_{\ddagger} (Å)	Molécula Formada	$E_{\text{reac.}}$ (eV)
100	Rh	Tetracordinado	1.23	4.90	3.54	3.54	2.03	1.18	N ₂	-6.78
		Tricordinado	1.12	4.38	3.23	3.14	1.98	1.63	N ₂	-6.25
111	Rh	Tricordinado	1.13	2.81	1.20	2.78	3.10	2.29	N ₂ O	-4.15
100	Pd	Puente	1.14	4.69	3.36	1.20	2.93	2.80	N ₂ O	-3.05
			1.15	1.41	4.18	4.19	2.12	1.92	N ₂ + O ₂	-3.83
			1.13	1.31	4.94	4.67	2.13	1.57	N ₂ + O ₂	-2.79
111	Pd	Lineal	1.13	1.28	3.95	3.65	2.01	1.93	N ₂ + O ₂	-2.76

Fuente: El Autor



(a)



(b)



Figura Nº IV-VIII. Reacción entre 2 moléculas de NO: **(a)** reacción de 2 moléculas de NO en superficies metálicas (Pd o Rh) con la formación de N_2O **(b)** reacción de 2 moléculas de NO en superficies metálicas (Pd o Rh) con la formación de N_2

Fuente: El Autor

Hasta el momento los resultados discutidos son los que se obtuvieron por la adsorción y reacción de dos moléculas de NO en una superficie metálica (Pd o Rh), adicional a esto, se comprobó la interacción de dos moléculas de NO, pero esta vez, adsorbidas en modelos de superficies bimetálicas (Cu/Pd y Cu/Rh).

Se comprobó que la energía de reacción para la formación de N_2 , es más favorable termodinámicamente al reaccionar 2 moléculas de NO en un modelo bimetalico de Cu/Pd, si lo comparamos con los valores obtenidos con las superficies metálicas de Pd, mientras que en las superficies bimetalicas de Cu/Rh se obtuvieron las moléculas de N_2 , N_2O y un intermediario nuevo, el N_2O_2 , la energía para estos casos continua en el mismo rango de los valores obtenidos en otras superficies de rodio, siendo la reacción espontánea.

Este último compuesto obtenido (N_2O_2) no aparece dentro de los datos presentados en investigaciones experimentales y es quizás el intermediario clave que conduce a la formación de N_2 catalizado por superficies bimetalicas, lo cual es lo que sucede experimentalmente.

Es decir, en procesos de catálisis experimental se afirma que los catalizadores metálicos no presentan actividad para la disociación de nitratos, a diferencia de los catalizadores bimetalicos [13], los cuales sí rompen los enlaces de esta molécula y conllevan a la formación de nitrógeno, pero, la forma exacta de como sucede todo el mecanismo para este complejo de reacciones no está totalmente clara, ya que, aún se tiene inconvenientes con la excesiva formación de amonio.

Estos resultados nos confirman la necesidad de tener adsorbidas varias especies nitrogenadas en sitios cercanos, para que de esta manera reaccionen entre si y se llegue a la formación de N_2 , evitando una excesiva interacción con átomos de H_2 y por ende la formación de amonio según lo afirmado por Zhang et al. [62].

En la tabla siguiente se detallan los resultados de la interacción de dos moléculas de NO con los modelos bimetalicos.

Tabla N° IV-VIII. Distancias de enlace y energía de disociación del sistema 2NO/ bimetalico

Superficie	Composición	D _i	Sitio adsorción final ¹	d _{N1-N2} (Å)	d _{O1-O2} (Å)	d _{N1-O1} (Å)	d _{N2-O2} (Å)	d _{N-M} (Å)	d _↓ (Å)	Molécula formada	E _{reac} (eV)
100		2 Cu	Tetra coordinado	1.28	4.95	1.33	3.92	1.97	1.21	N ₂ O	-4.70
			Lineal	1.24	2.53	1.41	1.41	2.77	1.45	N ₂ O ₂	-2.37
110	Cu/Rh	1 Cu	Lineal	1.24	2.58	1.41	1.41	2.76	1.46	N ₂ O ₂	-2.51
			Lineal	1.15	4.03	3.02	1.20	2.12	2.11	N ₂ O	-3.30
111		1 Cu	Tetra coordinado	1.35	2.56	1.33	1.31	2.00	1.13	N ₂ O ₂	-3.32
			Lineal	1.12	1.33	3.29	3.11	1.94	1.93	N ₂ + O ₂	-3.41
			Puente	1.16	5.46	4.33	4.36	2.07	1.87	N ₂	-6.34
			Tri coordinado	1.13	5.10	4.05	4.49	1.98	1.69	N ₂	-6.33
100	Cu/Pd	1 Cu	Puente	1.11	4.83	3.47	3.60	3.23	2.76	N ₂	-4.39
			2 Cu	Lineal	1.12	3.52	3.14	3.37	2.24	1.91	N ₂
111		1 Cu	Puente	1.11	3.31	3.01	3.42	3.16	2.92	N ₂	-5.03

Fuente: El Autor



Figura N° IV-IX. Reacción entre 2 moléculas de NO catalizada por superficies bimetalicas para la formación de N₂O₂

Fuente: El Autor

Finalmente, los resultados obtenidos por la interacción de 2NO_2^- y 2NO , se pueden relacionar también con los resultados de procesos de catálisis experimental, donde se afirma que es necesaria la presencia de sitios mono y bimetálicos para la reducción de nitratos vía nitritos hasta la formación de N_2 , según lo afirmado por Wintónska et al [92].

Es decir, la molécula de nitrato se adsorbe sobre un sitio bimetálico, en donde es reducida a nitritos por el metal promotor, este NO_2^- interacciona con otra especie nitrogenada en un sitio monometálico del catalizador [62], hasta formar NO ; el óxido nítrico se adsorbe junto a otras especies (N adsorbido [93] u otro NO) en un sitio monometálico llegando a la formación de N_2O , NH_4 o N_2 . En este último paso es donde se presenta el dilema de la selectividad hacia una u otra especie.

Los resultados experimentales obtenidos hasta el momento indican una excesiva formación de amonio como sub-producto de la reacción, esto podría originarse por la interacción de especies nitrogenadas (NO) sobre sitios monometálicos del catalizador, ya que, el Pd es un metal noble y tiende a formar enlaces muy fuertes con átomos de hidrógeno [94] y esto conllevaría a una excesiva interacción entre especies nitrogenadas y el H_2 .

Es por ello, que los resultados obtenidos por la interacción de dos moléculas de NO sobre catalizadores bimetálicos, es decir, la formación del dímero N_2O_2 , ayudaría a dar una posible explicación para lo que sucede experimentalmente.

Ya que, al tener átomos de cobre modificando la superficie metálica (Pd o Rh) durante la interacción de dos especies nitrogenadas, se podría evitar la formación de enlaces fuertes entre el metal noble y átomos de hidrógeno circundantes durante la reacción experimental, evitando así también la excesiva formación de amonio.

Proporcionando así, un camino para que se dé la reacción entre las dos especies nitrogenadas y desviando la selectividad del proceso hacia la formación de nitrógeno.

Es por ello que este dímero N_2O_2 podría ser la clave como paso definitivo para la formación de nitrógeno experimentalmente, ya que, se formó con un catalizador bimetálico de Cu/Rh , y, según Wintónska et al., [92] los catalizadores mono y bimetálicos de rodio tiene un bajo nivel de formación de amonio.

En segunda instancia, durante la catálisis experimental, al contar con una corriente adecuada de hidrógeno, se podría ayudar a la ruptura de los enlaces N-O restantes en el dímero, conduciendo a la formación de N_2 y agua, disminuyendo el riesgo de formar amonio, ya que, sería evitado por la presencia del metal promotor [94] (Cu).

Para finalizar este capítulo, se clasificaron todos los resultados obtenidos de acuerdo a composición del catalizador, la superficie y el sitio de adsorción más activo, de la siguiente manera, el orden para esta clasificación es de mayor a menor.

- **Superficies Metálicas**
 - **Composición del catalizador:** Rh >> Cu > Pd
 - **Superficie del catalizador:** 100 > 111 >> 110
 - **Sitio de adsorción:** Puente > Lineal >> Tetracordinado = Tricordinado
- **Superficies Bimetálicas**
 - **Composición del catalizador:** Cu/Rh > Cu/Pd
 - **Superficie del catalizador:** 100 > 111 >> 110
 - **Sitio de adsorción:** Puente >> Tricordinado > Lineal
- **Interacción de dos moléculas de NO₂⁻**
 - **Composición del catalizador:** : Rh > Pd
 - **Superficie del catalizador:** 100 > 111
 - **Sitio de adsorción:** Puente > Lineal
- **Interacción de dos moléculas de NO**
 - **Superficies metálicas**
 - **Composición del catalizador:** : Rh = Pd
 - **Superficie del catalizador:** 100 = 111
 - **Sitio de adsorción:** Tricordinado > Puente = Lineal
 - **Superficies bimetálicas**
 - **Composición del catalizador:** : Cu/Rh > Cu/Pd
 - **Superficie del catalizador:** 111 > 100 > 110
 - **Sitio de adsorción:** Tricordinado > Puente = Lineal

Finalmente, como un resumen, se disoció la molécula de nitrato de sodio catalizada por superficies metálicas y bimetálicas, de estas reacciones se formaron moléculas intermediarias que son los nitritos y monóxido de nitrógeno.

Seguidamente se añadió una nueva molécula, según sea el caso del intermediario formado, de estas interacciones se originaron algunos compuestos interesantes para el estudio, N₂O un intermediario reconocido en todos los procesos de catálisis experimental, N₂O₂ compuesto que podría ser la clave para la formación de nitrógeno en la catálisis de nitratos por superficies bimetálicas y N₂, el objetivo principal de esta investigación.

En todas, las reacciones realizadas la energía resultante demostró que el proceso es espontaneo ya que es exotérmico.

A continuación se presenta de forma gráfica el mecanismo de reacción seguido para la presente investigación.

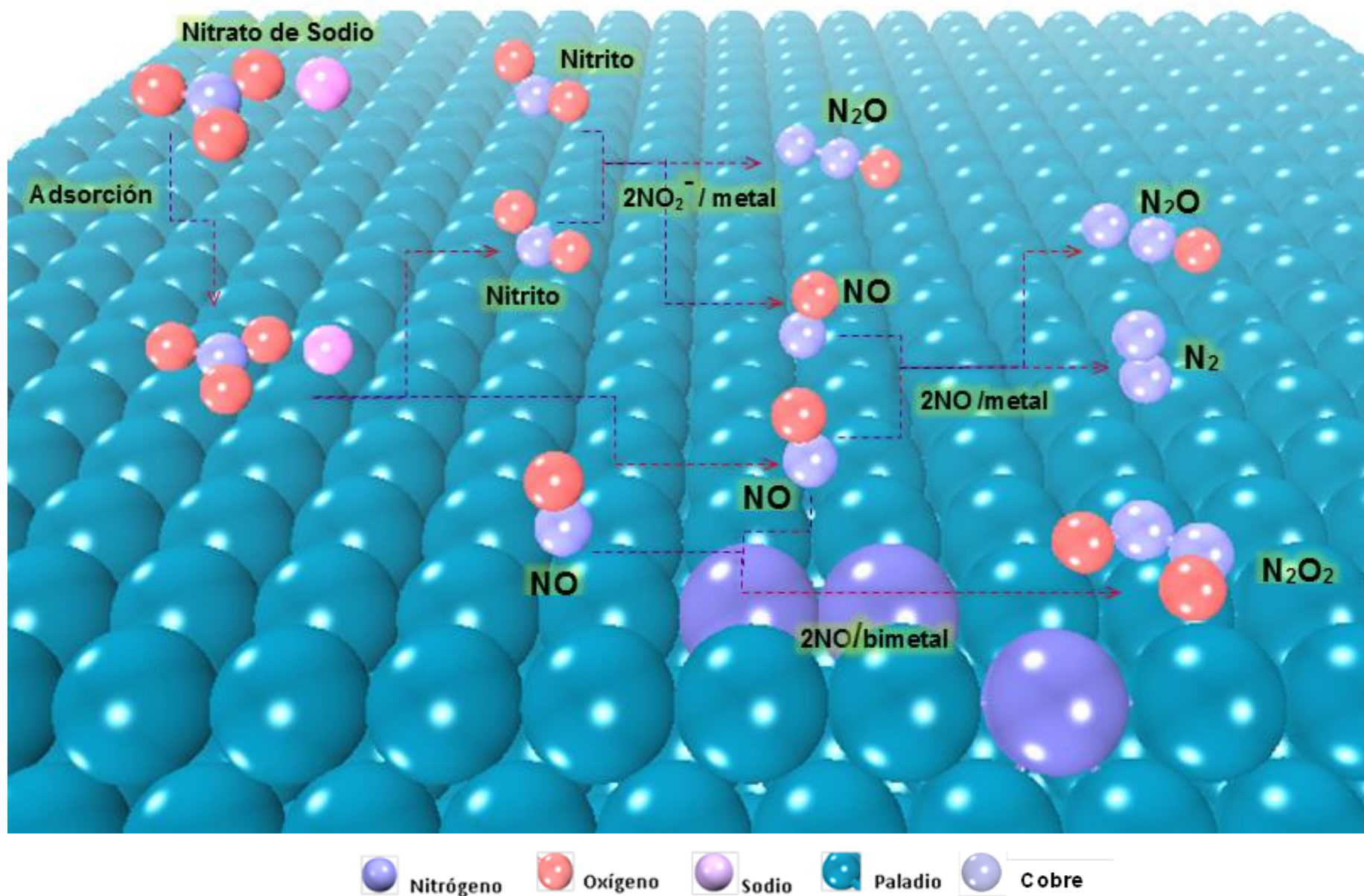


Figura N° IV-X. Mecanismo de reacción seguido en la presente investigación

Fuente: El Autor

CONCLUSIONES

Finalizado el estudio de la actividad catalítica de superficies metálicas de cobre, paladio y rodio y sus combinaciones bimetálicas de Cu/Pd y Cu/Rh se pudieron obtener las siguientes conclusiones en base a los resultados obtenidos:

1. En primera instancia se comprobó la reducción de nitrato de sodio a nitritos catalizada por superficies metálicas, el resultado obtenido concuerda con los datos experimentales ya que demostró ser prácticamente nula la actividad de catalizadores metálicos de cobre y paladio para este paso de la reacción, esto es afirmado al haber obtenido tan solo 3 y 2 casos de disociación respectivamente. Mientras que, las superficies perfectas de rodio presentaron un alto nivel de actividad para la reducción de nitratos, obteniéndose como resultado dos intermediarios NO_2^- y NO de una reacción que demostró ser exotérmica de acuerdo a los valores obtenidos en la energía de cada caso.
2. Para este estudio se usaron átomos de cobre como promotor de las superficies metálicas, lográndose aumentar el número de disociaciones parciales de la molécula de nitrato. Se desarrollaron dos modelos de slabs bimetálicos, Cu/Pd y Cu/Rh, reflejándose en los resultados mayor actividad para las superficies de Cu/Pd en comparación a su predecesor metálico, modificándose las superficies metálicas hasta con 4 átomos de Cu; por otro lado, los catalizadores de Cu/Rh demostraron seguir siendo las más activos para la reducción de nitratos, aunque, se mantuvo el mismo nivel de actividad demostrado en los modelos metálicos, pero, la molécula de nitrato se disoció en un mayor número de casos. Obteniéndose así, dos moléculas NO_2^- y NO , en cuanto a la energía de disociación, todos los resultados demostraron que la reacción es espontánea ya que libera energía.
3. Al interactuar dos moléculas de nitrito, se verificó la necesidad de realizar este paso dentro del mecanismo de reacción; de esta manera se evitaría la interacción entre nitritos e hidrógeno, desviando así la selectividad del proceso hacia el N_2 . De esta reacción se obtuvo la formación de NO , el cual al interactuar con otras especies nitrogenadas adsorbidas, se formaron N_2 y N_2O . Esto se logró adsorbiendo todas las especies en sitios monometálicos del catalizador. Hasta esta instancia los resultados concuerdan con los obtenidos en procesos de catálisis experimental, pero, aún no se conoce el panorama completamente de tal forma que se evite la formación de amonio.
4. La selectividad del proceso se podría explicar mediante los resultados obtenidos al reaccionar dos especies de NO sobre sitios bimetálicos del catalizador. Es decir, al contar con la presencia de átomos de cobre en el sitio bimetálico, se impediría la

RECOMENDACIONES

1. Al haber realizado todas las pruebas catalíticas en superficies mono (Cu, Pd y Rh) y bimetálicas (Cu/Pd y Cu/Rh), sale a relucir la necesidad de incluir en el sistema, la presencia de átomos de hidrógeno, de esta forma se completaría este complejo proceso de reacciones, volviendo más realistas los modelos estudiados y llegando así a la obtención de nitrógeno y agua.
2. Otra variable que podemos recomendar para posteriores investigaciones, es el uso de soportes para los catalizadores utilizados; ya que, esto haría más comparable el estudio teórico con los datos experimentales, acercando la actividad y selectividad de los modelos catalíticos, empleados en la presente investigación, a los resultados demostrados en procesos de catálisis experimental.

BIBLIOGRAFÍA

1. Shiklomanov, I. A. SUMMARY OF "WORLD WATER RESOURCES AT THE BEGINNING OF THE 21ST CENTURY" PREPARED IN THE FRAMEWORK OF IHP UNESCO.<http://webworld.unesco.org/water/ihp/db/shiklomanov/summary/html/summary.html> (accessed Sep 21, 2012).
2. Earth Sciences for Society Foundation. Groundwater - Reservoir for a Thirsty Planet?; Leiden, the Netherlands, 2005; p. 10.
3. Kapoor A.; Viraraghavan T. Journal of Environmental Engineering 1997, 123, 371–380.
4. Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Catalysis Letters 2010, 139, 97–104.
5. EEA (European Environment Agency) Source apportionment of nitrogen and phosphorus inputs into the aquatic environment; Copenhagen K Denmark, 2005; p. 12.
6. Spiegelhalder, B.; Eisenbrand, G.; Preussmann, R. Food and Cosmetics Toxicology 1976, 14, 545–548.
7. Comly, H. H. JAMA: The Journal of the American Medical Association 1945, 129, 112–116.
8. Larry W. Canter. Nitrates in Groundwater; CRC Press, Boca Raton: Oklahoma, USA, 1996.
9. World Health Organization Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]; 3rd ed.; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2008; p. 417.
10. Ward, M. H.; deKok, T. M.; Levallois, P.; Brender, J.; Gulis, G.; Nolan, B. T.; VanDerslice, J. Environmental health perspectives 2005, 113, 1607–14.
11. Camargo, J. A.; Alonso, A. Environment International 2006, 32, 831–849.
12. Luk, G. K.; Au-Yeung, W. C. Advances in Environmental Research 2002, 6, 441–453.
13. Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Catalysis Letters 2008, 126, 253–260
14. United States Environmental Protection Agency. Basic Information about Nitrate in Drinking Water: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/nitrate.cfm> (accessed Jul 31, 2012).
15. Lecloux, A. Catalysis Today 1999, 53, 23–34.
16. Barrabés, N.; Just, J.; Dafinov, A.; Medina, F.; Fierro, J.; Sueiras, J.; Salagre, P.; Cesteros, Y. Applied Catalysis B: Environmental 2006, 62, 77–85.
17. Pintar, A. Catalysis Today 2003, 77, 451–465.
18. Lei, H.; Song, Z.; Tan, D.; Bao, X.; Mu, X.; Zong, B.; Min, E. Applied Catalysis A: General 2001, 214, 69–76.

19. Berndt, H.; Mönnich, I.; Lücke, B.; Menzel, M. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, 30, 111–122.
20. Hörold, S.; Vorlop, K.D.; Tacke, T.; Sell, M. *Catalysis Today* 1993, 17, 21–30.
21. Yoshinaga, Y.; Akita, T.; Mikami, I.; Okuhara, T. *Journal of Catalysis* 2002, 207, 37–45.
22. Prüsse, U.; Vorlop, K.-D. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001, 173, 313–328.
23. Garron, A.; Epron, F. *Water research* 2005, 39, 3073–81.
24. Pintar, A.; Setinc, M.; Levec, J. *Journal of Catalysis* 1998, 174, 72–87.
25. Gavagnin, R.; Bissetto, L.; Pinna, F.; Strukul, G. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, 38, 91–99
26. Vorlop, K.D.; Tacke, T. *ChemieIngenieurTechnik* 1989, 61, 836–837.
27. Hörold, S.; Tacke, T.; Vorlop, K. *Environmental Technology* 1993, 14, 931–939.
28. Prusse U.; Kroger M.; Vorlop K.D. *ChemieIngenieurTechnik* 1997, 69, 87–90.
29. Gauthard, F.; Epron, F.; Barbier, J. *Journal of Catalysis* 2003, 220, 182–191.
30. Sá, J.; Gasparovicova, D.; Hayek, K.; Halwax, E.; Anderson, J. A.; Vinek, H. *Catalysis Letters* 2005, 105, 209–217.
31. Lemaigen, L.; Tong, C.; Begon, V.; Burch, R.; Chadwick, D. *Catalysis Today* 2002, 75, 43–48.
32. Mikami, I.; Kitayama, R.; Okuhara, T. *Catalysis Letters* 2003, 91, 69–71.
33. Maia, M. P.; Rodrigues, M. A.; Passos, F. B. *Catalysis Today* 2007, 123, 171–176.
34. Matatov-Meytal, U.; Sheintuch, M. *Catalysis Today* 2005, 102–103, 121–127.
35. Epron, F.; Gauthard, F.; Pinéda, C.; Barbier, J. *Journal of Catalysis* 2001, 198, 309–318.
36. Berndt, H.; Mönnich, I.; Lücke, B.; Menzel, M. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, 30, 111–122.
37. Garron, A.; Lázár, K.; Epron, F. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, 59, 57–69.
38. Palomares, A. E.; Franch, C.; Corma, A. *Catalysis Today* 2010, 149, 348–351.
39. Matatov-Meytal, U.; Sheintuch, M. *Catalysis Communications* 2009, 10, 1137–1141.
40. Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 91, 441–448.
41. Gašparovičová, D.; Králik, M.; Hronec, M.; Vallušová, Z.; Vinek, H.; Corain, B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007, 264, 93–102.
42. Chaplin, B. P.; Roundy, E.; Guy, K. A.; Shapley, J. R.; Werth, C. J. *Environmental science & technology* 2006, 40, 3075–81.
43. Pintar, A.; Batista, J.; Mušević, I. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 52, 49–60.
44. Gao, W.; Guan, N.; Chen, J.; Guan, X.; Jin, R.; Zeng, H.; Liu, Z.; Zhang, F. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 46, 341–351.

45. Sa, J.; Berger, T.; Föttinger, K.; Riss, A.; Anderson, J.; Vinek, H. *Journal of Catalysis* 2005, 234, 282–291.
46. Barrabés, N.; Dafinov, A.; Medina, F.; Sueiras, J. E. *Catalysis Today* 2010, 149, 341–347.
47. Constantinou, C. L.; Costa, C. N.; Efstathiou, A. M. *Environmental science & technology* 2007, 41, 950–6.
48. Epron, F.; Gauthard, F.; Barbier, J. *Journal of Catalysis* 2002, 206, 363–367.
49. Sá, J.; Montero, J.; Duncan, E.; Anderson, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 73, 98–105.
50. Gautron, E.; Garron, A.; Bost, E.; Epron, F. *Catalysis Communications* 2003, 4, 435–439.
51. Strukul, G.; Gavagnin, R.; Pinna, F.; Modafferri, E.; Perathoner, S.; Centi, G.; Marella, M.; Tomaselli, M. *Catalysis Today* 2000, 55, 139–149.
52. Nakamura, K.; Yoshida, Y.; Mikami, I.; Okuhara, T. *Chemistry Letters* 2005, 34, 678–679.
53. Rodriguez, R.; Pfaff, C.; Melo, L.; Betancourt, P. *Catalysis Today* 2005, 107, 100–105.
54. Nakamura, K.; Yoshida, Y.; Mikami, I.; Okuhara, T. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 65, 31–36.
55. Pfaff, C.; Melo, L.; Betancourt, P. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2002, 77, 263–266.
56. Deganello, F.; Liotta, L. .; Macaluso, A.; Venezia, A. .; Deganello, G. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000, 24, 265–273.
57. Matatov-Meytal, Y.; Barelko, V.; Yuranov, I.; Sheintuch, M. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000, 27, 127–135.
58. Palomares, A.; Pratob, J. .; Reyb, F.; Corma, A. *Journal of Catalysis* 2004, 221, 62–66.
59. Wang, Y.; Qu, J.; Liu, H. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007, 272, 31–37.
60. Warna, J.; Turunen, I.; Salmi, T.; Maunula, T. *Chemical Engineering Science* 1994, 49, 5763–5773.
61. Pintar, A.; Batista, J.; Levec, J. *Water Science and Technology* 1998, 37, 177–185.
62. Zhang, F.; Miao, S.; Yang, Y.; Zhang, X.; Chen, J.; Guan, N. *Journal of physical chemistry. C* 2008, 112, 7665–7671.
63. Tacke, T.; Vorlop, K. D. *ChemieIngenieurTechnik* 1993, 65, 1500–1502.
64. Efremenko, I.; Matatov-Meytal, U.; Sheintuch, M. *Israel Journal of Chemistry* 2006, 46, 1–15.
65. Pintar, A.; Batista, J.; Levec, J.; Kajiuchi, T. *Applied Catalysis B: Environmental* 1996, 11, 81–98.
66. Levine, I. N. *Química Cuántica*; 5ta Ed.; Pearson Educación, 2001; p. 714.
67. Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik* 1927, 84, 457.
68. Parr, R. G.; Weitao, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; 1ra Ed.; Oxford University Press, Inc: New York, Toronto, 1989.

69. Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; 2da Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
70. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* 1964, 136, B864–B871.
71. Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* 1965, 140, A1133–A1138.
72. Perdew, J. P.; Zunger, A. *Physical Review B* 1981, 23, 5048–5079.
73. Perdew, J. *Physical Review B* 1986, 33, 8822–8824.
74. Perdew, J.P.; Wang, Y. *Physical Review B* 1986, 33, 8800.
75. Becke, A. D. *Physical Review A*, 1988, 38, 3098–3100.
76. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Review B* 1988, 37, 785–789.
77. Perdew, J. P.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Physical Review B* 1992, 46, 6671–6687.
78. Perdew, J. P.; Wang, Y. *Physical Review B* 1992, 45, 13244–13249.
79. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* 1996, 77, 3865–3868.
80. Hammer, B.; Hansen, L.; Nørskov, J. *Physical Review B* 1999, 59, 7413–7421.
81. Gonzo, E. E. *Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea*; Primera.; EUNSa: Salta - Argentina, 2011; p. 178.
82. Kresse, G.; Furthmüller, J. *Physical Review B* 1996, 54, 11169–11186.
83. Kresse, G.; Furthmüller, J. *Computational Materials Science* 1996, 6, 15–50.
84. Kresse, G.; Hafner, J. *Physical Review B* 1993, 47, 558–561.
85. Kresse, G.; Hafner, J. *Physical Review B* 1994, 49, 14251–14269.
86. Blöchl, P. E. *Physical Review B* 1994, 50, 17953–17979.
87. Kresse, G.; Joubert, D. *Physical Review B* 1999, 59, 1758–1775.
88. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Physical Review B* 1976, 13, 5188–5192.
89. Askeland, D. R. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*; International Thomson Editores S.A. de C.V., Ed.; 3ra Ed.; International Thomson Publishing, 1999; pp. 39–40.
90. Winter, M. J. *WebElements: the periodic table on the Web* <http://www.webelements.com> (accessed Aug 24, 2012).
91. Hörold, S.; Vorlop, K.-D.; Tacke, T.; Sell, M. *Catal. Today* 1993, 17 (1-2), 21–30.
92. Witonska, I.; Karski, S.; Goluchowska, J. *Kinetics and Catalysis* 2007, 48, 823-828.
93. Hyeyoung, S.; Sungyoon, J.; Sungjun B.; Woojin, L.; Hyungjun K. *Environmental science & technology* 2014, 48, 12768 – 12774.
94. Bond, G.C. *Heterogeneous Catalysis: Principles and applications*; 2da Ed.:Oxford University Press,Inc: New York, Toronto, 1987.