



---

---

Universidad Técnica Particular de Loja  
*La Universidad Católica de Loja*

## ÁREA BIOLÓGICA

TITULACIÓN DE INGENIERÍA QUÍMICA

“Estudio DFT de la disociación catalítica de nitratos de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), en las superficies irregulares (533) y (577) de Cu, Pd y Rh”

TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN.

**AUTOR:** Bustamante Pineda, Joana Cecibel

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

Loja- Ecuador

2013

## APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN

González Pérez Silvia Ph. D.  
**DOCENTE DE LA TITULACIÓN**

De mi consideración:

El presente trabajo de fin de titulación: “Estudio DFT de la disociación catalítica de nitratos de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), en las superficies irregulares (533) y (577) de Cu, Pd y Rh”, realizado por Joana Cecibel Bustamante Pineda, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, noviembre 2013

f) .....

González Pérez Silvia Ph. D.

C.I:

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo, Joana Cecibel Bustamante Pineda declaro ser autora del presente trabajo de fin de titulación: “Estudio DFT de la disociación catalítica de nitratos de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), en las superficies irregulares (533) y (577) de Cu, Pd y Rh” de la titulación de Ingeniería Química, siendo Ph.D. 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. 67 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 que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”

f. ....

Bustamante Pineda, Joana Cecibel

C.I: 1104334295

## DEDICATORIA

A mi hija, esposo, padres, hermanos y demás familiares.

## AGRADECIMIENTOS

Al llegar a cumplir esta etapa importante de mi vida, la cual ha sido el fruto de arduos días de trabajo, dedicación y entrega, es importante recalcar que no hubiese sido posible sin aquellas personas que de una u otra forma me han servido de motor para culminar el presente trabajo de fin de titulación.

Doy gracias primeramente a Dios, por ser el que me guía y quien me permite lograr este sueño tan anhelado.

A mi pequeña hija Daniela y esposo Jorge, por ser mis compañeros de lucha con quienes he compartido todo mi mundo y hacen que cada día sea importante, llenos de incertidumbre y felicidad, los amo muchísimo.

Agradezco a mi familia que aunque es un poco fuera de lo común me han dado los pilares fundamentales para ser quien soy ahora, además me han ayudado a levantar de cada tropiezo y me han incentivado a seguir adelante sin mirar atrás. Mis padres Narcisa, Francisco, Holger y Mary; mis hermanos Yennifer, María José, Noelia y Holger; abuelitos, tíos, primos y todos mis familiares; gracias porque sé que cualquier logro mío es también suyo.

A esa segunda familia que me ha acogido, mis suegros Digna y Bolívar y cuñados Pablo y Fabián; quienes me brindan su mano cuando los necesito y sin ellos esto hubiese sido más difícil.

A mi grandes amigos del colegio, pero de manera muy especial a dos personas que estuvieron conmigo siempre bríndame su apoyo y cariño, Carol mi amiga incondicional y Armando, que aunque ya no estas con nosotros siempre te recordaré con alegría y gratitud.

Como dejar a un lado a aquellas personas las cuales han sido parte de mis alegrías, tristezas y enojos, a aquellas personas que se vuelven de una u otra forma parte de nuestras familias, a mis compañeros y amigos de carrera, aquellas personas que estuvieron presentes cuando más los necesité a Jessica, Vanessa, John y Diego, ustedes hicieron que este tiempo de estudio sean llenos de risas y entusiasmo.

A mi directora de tesis la Ph.D. Silvia González, quien más que una profesora es una amiga, porque nos ha mostrado un mundo nuevo y nos incentiva por interesarnos por la ciencia e investigación, no tengo palabras para expresar todo lo que ha hecho por mí y mi familia, es una bendición que Dios la haya puesto en nuestros caminos.

Agradezco al grupo de Fisico-Química, Richard porque ha tenido la paciencia de hacernos comprender lo que no captamos y por tanto ha sido de gran ayuda para culminar este trabajo, al Ph.D. Arvids Stashans, quien hace de toda exposición un momento de aprendizaje y gozo, a la Ph.D. Leticia Feria, que aunque llevo poco tiempo de conocerla me ha contagiado de alegría y ganas de seguir estudiando.

Por último pero no menos importante al grupo GETNANO, por apoyarnos en adquirir más conocimientos sobre esta rama de la ciencia, además de estar conformado por gente maravillosa que nos brindan su ayuda incondicional.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARATULA .....	i
APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE FIN DE TITULACIÓN .....	ii
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	iii
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTOS.....	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS .....	vii
RESUMEN.....	9
ABSTRACT .....	10
PRESENTACIÓN: .....	11
INTRODUCCIÓN.....	12
1. LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	14
1.1 La clasificación de la catálisis.....	16
1.2 La catálisis heterogénea.....	17
1.3 El mecanismo de reacción de la catálisis heterogénea .....	17
1.4 Tipos de adsorción .....	18
1.5 La catálisis como solución a la contaminación ambiental.....	19
2. QUÍMICA COMPUTACIONAL .....	20
2.1 Química cuántica.....	21
2.2 Método Hartree-Fock (HF).....	22
2.3 Teoría del Funcional de la Densidad.....	22
2.4 Aproximaciones de funcionales de intercambio y correlación.....	23
2.2.1 Aproximación de la Densidad Local (LDA).....	24
2.2.2 Aproximación del Gradiente Generalizado GGA.....	24
2.3 Pseudopotenciales y métodos PAW .....	25
2.4 Espacio recíproco.....	25
3. METODOLOGÍA.....	27
3.1 Modelo computacional.....	28
3.2 Modelo de superficie.....	30

3.3	Exploración de sitios activos.....	33
3.4	Propiedades electrónicas.....	34
4.	RESULTADOS.....	36
4.1	Antecedentes.....	37
4.2	Disociación de NaNO <sub>3</sub> .....	38
4.2.1	Superficies (533).....	38
4.2.1.2	<i>Pd</i> (533).....	39
4.2.1.3	<i>Rh</i> (533).....	40
4.2.2	Superficies 577.....	43
4.2.2.1	<i>Cu</i> (577).....	43
4.2.2.2	<i>Pd</i> (577).....	44
4.2.2.3	<i>Rh</i> (577).....	45
	CONCLUSIONES.....	48
	RECOMENDACIONES.....	49
	BIBLIOGRAFÍA.....	50



## RESUMEN

En la actualidad existe un creciente desarrollo de nuevas tecnologías con el fin de depurar las fuentes de agua contaminadas por nitratos y nitritos. Esta investigación pretende presentar una alternativa para estudiar soluciones, en concreto un estudio DFT de la disociación catalítica de  $\text{NaNO}_3$  en superficies irregulares (533) y (577) de Cu, Pd y Rh, utilizando un modelo periódico. Se ha obtenido algunos sitios activos para la disociación de esta molécula, probando en el borde, la terraza y el escalón de las superficies, los cálculos muestran que los mejores lugares para obtener dicha reacción son en el escalón.

De acuerdo con los resultados, estas superficies presentan una alta actividad para la disociación de enlaces NO. Sin embargo, aunque no se ha conseguido la disociación completa de esta molécula para formar  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , se las puede considerar como adecuadas para la disociación de enlaces NO, el cuales un paso para la disociación completa de los nitratos.

**Palabras clave:** *nitratos, nitritos, DFT, catálisis, superficies irregulares, disociación.*

## ABSTRACT

Nowadays, there is an increasing development of new technologies, which intend to purge the contaminated natural water sources from nitrates and nitrites. This research pretend to introduce an alternative: a DFT study of catalytic dissociation of  $\text{NaNO}_3$  on irregular (533) and (577) surfaces of Cu, Pd and Rh, using the periodic approach. Active sites have been found for the dissociation of the  $\text{NaNO}_3$  –molecule, for which edges, terraces and steps have been tested, being the steps the best results.

According to the results, these surfaces are highly active for N-O bond breaking. However, the complete dissociation of this molecule into  $\text{N}_2$  or  $\text{O}_2$  was not found. It seems that these surfaces are good promoters for NO bond breaking, a previous step for the complete dissociation of this molecule.

**Keywords:** *nitrate, nitrite, DFT, catalytic, irregular surfaces, dissociation*

## **PRESENTACIÓN:**

### **Fin del trabajo de investigación:**

Este proyecto tiene como finalidad diseñar un modelo teórico que describa la disociación de la molécula de nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), para proponer una solución a la contaminación por nitritos y nitratos, que daña los recursos acuíferos de nuestro país.

### **Propósito del trabajo de investigación:**

Desarrollar un modelo teórico que describa la disociación de nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), en superficies monometálicas irregulares (533) y (577) de Cu, Pd y Rh

### **Componentes del trabajo de Investigación:**

- Determinar los sitios activos favorables a la disociación de nitratos, para cada una de las superficies estudiadas.
- Determinar las superficies más activas para catalizar esta reacción.

## INTRODUCCIÓN

El agua es una sustancia esencial para la vida. De la totalidad de esta, el 97% se encuentran en los mares y océanos; y del 3% restante, el 95% se encuentra en forma sólida (glaciares y suelos congelados), y solamente el 5% se encuentra distribuida en fuentes que pueden ser utilizadas por el ser humano como: lagos, ríos, lagunas, etc. Cuando existe escasez de este líquido se detienen las actividades domésticas e industriales, se incrementan los problemas sanitarios, así como también se ve gravemente afectada la producción de alimentos. Por estas razones es importante evitar su contaminación, ya que a medida que aumenta la población, su consumo es cada vez mayor y su disponibilidad disminuye.

La calidad del agua se ve afectada gravemente por contaminantes provenientes de actividades industriales, insecticidas y fertilizantes usados abundantemente en la agricultura, y por los desechos producidos debido al incremento de la población. Estos contaminantes pueden ser: sustancias químicas inorgánicas (ácidos, sales y metales tóxicos), y compuestos orgánicos solubles (fosfatos y nitratos).

Los nitratos son potencialmente dañinos debido a que pueden transformarse dentro del organismo de los seres humanos en nitritos y causar el denominado síndrome del bebé azul. Además los nitritos, son precursores de la nitrosamina, una sustancia cancerígena [1-2]. Adicionalmente los nitratos presentes en ríos y lagos producen eutrofización<sup>1</sup> del agua, lo cual impide el paso de la luz a zonas profundas y produce la muerte de especies marinas existentes en este hábitat [3-4].

Debido a estas consideraciones, países de Europa poseen una regulación de la cantidad permitida de nitratos (50 mg/L) y nitritos (0.5 mg/L) en aguas de consumo humano, y para descargas de aguas residuales, 50 y 10 mg/L, respectivamente [2-5]. Sin embargo la regulación en Ecuador y América es aún más rigurosa, y los límites para la concentración de nitratos y nitritos son de 10 y 0.1 mg/L para agua de consumo humano [6]. Con la finalidad de mantener esta concentración se buscan obtener métodos para la depuración de nitratos en aguas.

---

<sup>1</sup> “Eutrofización” es el enriquecimiento de las aguas superficiales con nutrientes.

Existen estudios que buscan la reducción de nitratos a  $N_2$  mediante métodos biológicos y físicoquímicos, pero en general son poco utilizados [2]. El método más recomendado actualmente y que ha presentado ventajas para este problema es el catalítico, el cual ha logrado, mediante metales de transición (o metales nobles), reducir nitratos utilizando Pt, Pd, Cu, Sn, Rh y en particular catalizadores bimetálicos, por ejemplo Pt-Cu, Pd-Cu, Rh-Cu [5]. A pesar del uso cada vez más eficiente de catalizadores, aún no se sabe con precisión, la ruta real de reacción y cuáles son las características óptimas de éstos. Por tanto los métodos teóricos ofrecen una alternativa para explicar el comportamiento de los reactivos en el catalizador, mediante la descripción mecanocuántica de sus interacciones, a través de la cual es posible proponer algunas características más óptimas del catalizador para que se lleve a cabo la reacción. En virtud de lo descrito, en este proyecto se empleó un método teórico computacional que permitió describir la disociación de la molécula de nitrato, en superficies que poseen irregularidades: (533) y (577) de Cu, Pd y Rh, y así aportar datos que complementan los estudios experimentales, con el fin de aportar datos sobre la actividad y selectividad de estos catalizadores.

La presente memoria se divide en dos partes, la primera en donde se presenta los fundamentos teóricos de la presente investigación, así también la descripción de los modelos periódicos y parámetros computacionales empleados. El primer capítulo describe los aspectos más relevantes de la catálisis heterogénea, por su aplicación en la presente investigación, y en el segundo capítulo, una breve descripción sobre el método mecanocuántico empleado: la Teoría del Funcional de la Densidad. También se ha descrito la metodología de diseño de estructuras y los parámetros de cálculo empleados para el presente proyecto.

En la segunda parte, se realiza una breve descripción de los estudios antes realizados, además de un análisis de los resultados obtenidos, describiendo los posibles sitios activos que favorecen la disociación de la molécula de nitrato de sodio, y por último la presentación las respectivas conclusiones y recomendaciones.

## **1. LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

El estudio de los fenómenos catalíticos inició a partir del siglo XIX. En 1831 Peregrine Philips obtuvo su primer patente al hacer reaccionar  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  en presencia de Pt. Sin embargo, los términos “catálisis” y “catalizador” fueron introducidos por Berzelius en 1836 [7-8].

Francis A. Carey define a un catalizador como “una *sustancia*, que forma parte de la reacción disminuyendo la energía de activación, sin aparecer en los productos” [9]. Desde el descubrimiento de la catálisis, los procesos químicos se han visto altamente favorecidos ya que ha permitido optimizar estos procesos, modificar los productos según convenga, reducir costos; y adicionalmente se ha podido dar un gran paso en el campo medioambiental para la eliminación de contaminantes.

Para que un catalizador sea considerado de alto rendimiento, se deben considerar tres parámetros importantes:

- **Actividad.-** Un catalizador modifica la velocidad de reacción para que esta se produzca en el menor (del orden de hasta microsegundos) o mayor tiempo posible.
- **Selectividad.-** Un catalizador orienta la reacción de tal manera que se puedan obtener la mayor cantidad del producto deseado.
- **Estabilidad.-** Es la capacidad que tiene el catalizador para mantener su actividad y selectividad sin verse afectado por efectos químicos y/o físicos, teniendo un tiempo de vida amplio.

Un catalizador conformado tan sólo por la sustancia catalítica puede funcionar exitosamente, sin embargo, para conseguir un funcionamiento óptimo se considera que deben existir tres componentes importantes en él.

- **Fase activa.-** Está conformada principalmente por la sustancia catalítica, aquella que propiamente modifica la velocidad de reacción. Muchas de las veces no es suficiente, ya que este puede resultar ser de alto costo, y presentar menor selectividad al encontrarse como un solo compuesto.
- **Soporte.-** Es una sustancia generalmente poco activa en la reacción, pero que proporciona una extensa superficie activa del catalizador, teniendo una gran

superficie específica y porosidad. Este soporte puede beneficiar las propiedades del catalizador debido a que puede aumentar la selectividad, estabilidad y dispersión (a mayor área, mayor dispersión, mayor estabilidad), mejorando su eficiencia.

- **Promotor.**- Son sustancias poco o nada activas que se agregan al catalizador y sirven principalmente para mejorar sus propiedades de actividad, selectividad y resistencia a la desactivación o estabilidad [10].

## 1.1 La clasificación de la catálisis

La catálisis se clasifica en tres clases importantes: catálisis homogénea, enzimática y heterogénea.

- *Catálisis homogénea.*- Se habla de catálisis homogénea cuando el catalizador se mezcla total o parcialmente con por lo menos uno de los reactivos y por lo general se encuentran en disolución o fase gaseosa. Este tipo de catálisis trae consigo algunos beneficios, como obtención de productos puros o procesos de alto rendimiento. Sin embargo, la separación del catalizador y el medio reaccionante es difícil, lo que eleva los costos de operación [11].
- *Catálisis enzimática.*- Las enzimas pueden ser consideradas como varios catalizadores simples reunidos en una molécula [12]. Las enzimas tienen un poder catalítico extremadamente activo, que en general aceleran  $10^{12}$  veces o más la velocidad de reacción. Las enzimas se enlazan al reactante en su centro activo y se orientan de tal modo que se favorezca su posición óptima. La aproximación y orientación del sustrato ayudan a la formación de los productos. Cuantificar los efectos catalíticos enzimáticos presenta un alto grado de dificultad, porque es difícil estabilizar al estado de transición que poseen estas enzimas el cual tiene un tiempo de vida muy corto [13].
- *Catálisis heterogénea.*- Este tipo de catálisis es la más utilizada en la industria en la actualidad debido a las grandes ventajas que presenta. Esto se debe a que el catalizador y los reactivos se encuentran en fases diferentes, la más comunes consisten en que el catalizador se encuentra en fase sólida mientras que los reactivos están en fase gaseosa, actuando estos directamente sobre la superficie del



catalizador. Debido a que el presente estudio se refiere a este tipo de catálisis, ésta se detallará con mayor amplitud.

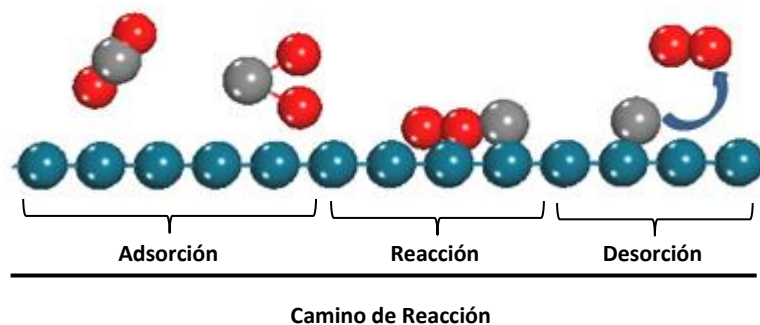
## 1.2 La catálisis heterogénea

El uso de la catálisis heterogénea ha ganado gran importancia en el mundo industrial debido a sus grandes beneficios, como la fácil recuperación del catalizador, se reduce el tiempo del proceso, el poder realizar procesos en condiciones extremas, etc., y gracias a esto aminorar considerablemente los costos de producción y aumentar las ganancias.

Algunos estudios sugieren que la reacción catalítica se lleva a cabo en la superficie del catalizador, en lugares específicos denominados centros activos, presentes en su fase activa. Lo que se busca es aprovechar la máxima cantidad posible de centros activos, por lo que el catalizador debe poseer gran superficie por unidad de volumen, dependiendo esto último principalmente del grado de división o dispersión en el que se encuentra el sólido, además de su porosidad [9].

## 1.3 El mecanismo de reacción de la catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea el catalizador presente en la reacción se encuentra en estado sólido, en donde las etapas esenciales de la catálisis se realizan en la superficie. En ella, los átomos del catalizador reaccionan con los átomos de la molécula, como se muestra en la figura 1.1.



**Figura. 1.1** Camino de Reacción de un proceso catalítico en un sólido

Fuente: Autoría propia

La interacción gas-sólido que se da en este tipo de catálisis se puede estudiar con la teoría de Lengmuir [14], que sugiere que la reacción se presenta de la siguiente forma:

1. *Difusión de los reactivos hacia a la superficie.*- Movimiento de los reactivos al catalizador. Requiere una energía de activación que por lo general es pequeña.
2. *Adsorción de los reactivos sobre la superficie.*- Uno de los reactivos se une a la superficie del catalizador formando un complejo activado.
3. *Reacción química en la superficie.*- La molécula del reactivo que se adsorbe en la superficie y da lugar al producto. En este paso se rompen y se forman nuevos enlaces.
4. *Desorción de los productos de la reacción.*- Al momento de formarse los productos en la superficie del catalizador, estos se separan de la superficie.
5. *Difusión de los productos finales desde la superficie del catalizador.*- Movimiento de los productos hacia el exterior del catalizador. Requiere una energía de activación muy pequeña [15-16].

#### 1.4 Tipos de adsorción

Los gases que se adsorben en la superficie de un sólido pueden hacerlo por diferentes mecanismos, los cuales se describen a continuación:

***Interacción física o fisisorción.***- Se caracteriza por:

- Interacciones débiles, como las interacciones de Van der Waals.
- Es un proceso por lo general exotérmico, con calores liberados de aproximadamente 20-40 kJ/mol.
- La estructura molecular se mantiene debido a que las energías son muy débiles como para que exista el rompimiento de enlaces.
- Sobre una capa de gas fisisorbida se puede adsorberse otra, presentando multicapas.

***Adsorción química o quimisorción.***- Sus características son:

- Interacciones más fuertes con formación de enlaces químicos que implica una transferencia de electrones [17].
- Debido a que se rompen enlaces, la energía de  $\Delta H_{ads}$  es negativa, es decir exotérmica.
- Es muy específica, presentando gran selectividad en la reacción de compuestos.
- Las moléculas quimisorbidas nunca mantienen su estructura inicial dado que en todo el proceso hay ruptura y formación de nuevos enlaces [14].

### **1.5 La catálisis como solución a la contaminación ambiental**

Como ya se ha mencionado, la catálisis heterogénea tiene gran impacto en el ámbito industrial y productivo, y por otra parte ha permitido tener grandes avances en materia de eliminación de contaminantes, llegando a ser uno de los principales métodos empleados para evitar la contaminación del medio ambiente.

Grandes centros de investigación estudian catalizadores metálicos como Rh, Pd, Pt, Cu, Sn y óxidos metálicos como alúmina, rutilo, anatasa y zeolitas, para ser empleados en la descontaminación, y aún más para la producción de compuestos a partir de agentes contaminantes. La dificultad de comprender molecularmente la interacción del catalizador con el sistema reaccionante, hace que surja el interés en complementar los estudios experimentales con métodos teóricos en la búsqueda de mejorar catalizadores en los diversos campos industriales. En vista de esto, el presente estudio propone modelos de catalizadores para estudiar la interacción de los materiales usados con los nitratos, de forma tal que se explique su comportamiento, e identificar algunas de las características de un catalizador para la disociación de estos compuestos.

## **2. QUÍMICA COMPUTACIONAL**

En el siglo XX el avance computacional ha ido en constante incremento, permitiendo un gran desarrollo en el campo informático favoreciendo el acceso a computadoras personales y a la computación de altas prestaciones. Esto ha tenido gran importancia para el desarrollo de la investigación en la química teórica y en la química computacional.

La química teórica y la química computacional van de la mano, y no pertenecen a un solo concepto. La química teórica es aquella que permite el desarrollo de modelos que describen propiedades químicas sin importar su complejidad, mientras que la química computacional es la herramienta que, utilizando métodos matemáticos, ayuda a resolver los formalismos de los estudios teóricos y prueba su efectividad por comparación con datos experimentales [18]. Estos cálculos pueden realizarse con métodos basados en la mecánica molecular, con métodos semi-empíricos y la teoría de orbitales moleculares, con métodos a primeros principios (*ab initio*) [17,19], por mencionar los más comunes.

## 2.1 Química cuántica

Por mucho tiempo, las leyes de mecánica clásica desarrolladas por Isaac Newton fueron aceptadas para todo tipo de movimiento, ya que funcionan muy bien para sistemas macroscópicos. Sin embargo, se encontraron grandes dificultades al tratar de describir sistemas más pequeños, como la interacción entre los electrones y el núcleo dentro del átomo y de los átomos y las moléculas. En vista de esto, a inicios del siglo XX, varios científicos formularon postulados y principios que permitieran describir estos sistemas, desarrollándose lo que ahora es conocido como *mecánica cuántica*.

La aplicación de la mecánica cuántica en problemas químicos se denomina química cuántica. Los métodos denominados *ab initio* y semi-empíricos, están basados generalmente en la función de onda de la ecuación de Schrödinger, que aún sin conocerse su expresión matemática exacta para sistemas mayores al átomo de hidrógeno, se emplea para describir diversos sistemas.

Por otra parte, no existe un método para resolver la ecuación de Schrödinger, por ello los métodos mecano-cuánticos se resuelven mediante aproximaciones, la mayoría independientes del tiempo (2.1), en donde el hamiltoniano  $\hat{H}$  contiene la información de la energía de los electrones, los núcleos del sistema y sus interacciones en términos de su

movimiento y posición;  $\Psi$  es la función de onda; y  $E$  es la energía asociada al estado particular del sistema [20-21].

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

Esta ecuación solo puede resolverse analíticamente para sistemas mono-electrónicos, por lo que para sistemas multi-electrónicos es importante añadir algunas aproximaciones. La primera de estas aproximaciones es la de Born-Oppenheimer, la cual aprovecha el hecho de que los núcleos se desplazan a una velocidad mucho menor que los electrones, y por tanto se pueden considerar fijos en relación con estos. En virtud de ello, se puede resolver la ecuación de Schrödinger para la función de onda solamente considerando el movimiento de los electrones, y tomando la posición de los núcleos como fija y localizada en una posición arbitraria [22-23]. De esta forma es posible separar la energía de los núcleos y de los electrones, como se muestra en la ecuación 2.2.

$$E_{total} = E_{núcleos} + E_{elec} \quad (2.2)$$

## 2.2 Método Hartree-Fock (HF)

El método de Hartree-Fock[24] es en la actualidad la aproximación más usada en la física atómica y molecular, además sirve como punto de partida en otros métodos aproximados más exactos.

Esta aproximación se denomina como el método autocosistente, esto se debe a que sus ecuaciones basadas en orbitales de una partícula son más accesibles computacionalmente que los métodos basados en funciones de onda de muchas partículas.

El método de HF es un procedimiento iterativo para calcular la mejor solución a la ecuación de Schrödinger (2.1) independiente del tiempo, aplicable a moléculas aisladas, tanto en estado fundamental como excitado.

## 2.3 Teoría del Funcional de la Densidad

Esta teoría, conocida como DFT (*Density functional theory*, por sus siglas en inglés) presenta una alternativa a los métodos de función de onda para la resolución de la ecuación de

Schrödinger, considerando que el sistema puede expresarse en términos de la densidad electrónica, que es un funcional. Sin embargo la fórmula matemática exacta del funcional que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida.

Hohenberg y Khon (1964) propusieron dos teoremas que marcaron el inicio de la solución matemática de la energía de los sistemas basados en la DFT.

#### *Teorema I*

1. Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental.

$$E_{total} = E_{núcleos} + E_{elec}[\rho(r)] \quad (2.3)$$

Este teorema permite calcular la energía del estado fundamental de un sistema a partir de su densidad electrónica.

#### *Teorema II*

2. La densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental [25].

A base de estos teoremas, Kohn y Sham [26] propusieron un método para calcular la energía a partir de la densidad electrónica; consideraron un sistema ficticio de N electrones interactuantes moviéndose bajo un potencial externo. Por tanto, los electrones están determinados por la función de la densidad electrónica fundamental. Aunque este planteamiento es exacto, el funcional de intercambio y correlación es desconocido por lo que se recurre a aproximaciones.

## **2.4 Aproximaciones de funcionales de intercambio y correlación**

Un aspecto importante dentro del estudio de la DFT es tener un buen potencial que represente las energías de intercambio y correlación, pero no se conoce, por lo que para ponerlo en práctica en estudios teóricos se necesitan contar con buenas aproximaciones. Existen varias, como las siguientes:

### 2.2.1 Aproximación de la Densidad Local (LDA)

LDA (*Local Density Approximation*), consiste en suponer que en cada punto del espacio, la energía de intercambio y correlación dependen sólo de la densidad en dicho punto, considerándola como constante con respecto a su posición.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (2.4)$$

En donde  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  es la energía de intercambio más la correlación de cada electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica  $\rho$ . En esta aproximación  $\varepsilon_{xc}$  se puede escribir como la suma del intercambio y la correlación [27].

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (2.6)$$

Donde ésta expresión corresponde al primer intercambio.

Los métodos LDA presentan resultados altamente confiables, se obtienen buenas energías, razonables frecuencias de vibración y densidad de cargas, excepto en las regiones cercanas al núcleo. Por otro lado presenta grandes inconvenientes al tratar sistemas con enlaces débiles, como tampoco funciona para realizar predicciones termodinámicas fiables [24].

### 2.2.2 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

La aproximación GGA (*Generalized Gradient Approximation*) considera un gradiente de la densidad, para describir el intercambio-correlación, con lo que tomara en cuenta los valores de densidad en cada punto y su variación. Con este tipo de aproximación se obtienen grandes ventajas como mejorar las geometrías, las frecuencias y las cargas calculadas con LDA. Se representa por medio de:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (2.7)$$

Existen diferentes funcionales basados en esta aproximación, como el propuesto por Perdew y Wang (PW91) [28] o el propuesto por Lee, Yang y Parr (LYP). Existen otras aproximaciones que combinan contribuciones Hartree-Fock, LDA y GGA que se conocen



como funcionales híbridos. Existen diferentes funcionales híbridos como el método B3LYP o el método B3PW91.

### **2.3 Pseudopotenciales y métodos PAW**

El uso de pseudopotenciales es una buena opción para resolver problemas de alto costo computacional. Esta aproximación sustituye el potencial de interacción núcleo-electrón por un nuevo potencial denominado pseudopotencial, el cual se fundamenta en el hecho de que el átomo tiene dos tipos de electrones: electrones internos o llamados electrones del *core* de un átomo, que son considerados como poco interactuantes en la formación de los enlaces químicos; y los electrones de valencia, que son aquellos localizados en los últimos niveles, responsables directos de la formación en los enlaces. Los cálculos basados en ondas planas con pseudopotenciales se han establecido como herramientas precisas y potentes para el estudio de la estructura electrónica tanto en moléculas como en sólidos [29].

Otra de las aproximaciones que ha ayudado a mejorar la precisión y velocidad de los cálculos, permitiendo describir sistemas con gran número de átomos y presencia de algunas complejidades, es el método llamado proyector de ondas aumentadas (PAW - *projector augmented wave*) desarrollado por Blöchl [27], el cual se basa principalmente en combinar ideas de los métodos de ondas aumentadas [30] y pseudopotenciales. Este método parte de combinar diferentes funciones de onda para cada región del átomo en donde la región del core esté descrita con cálculos muy precisos, como interacción de configuraciones, permitiendo que la región de valencia se resuelva usando una función de onda suavizada, logrando adaptarse al entorno electrónico.

Gracias al desarrollo de estos métodos, se obtiene la capacidad de abordar problemas computacionales difíciles, permitiendo reducir sus costos.

### **2.4 Espacio recíproco**

Cuando se estudia un sistema periódico como es el caso de sistemas sólidos, los átomos que lo forman pueden expresarse o modelarse como si se tratase de un punto de una red ordenada de puntos, a la que todos los sólidos ordenados coinciden con una o una

combinación de más de una red de Bravais<sup>2</sup>. El espacio recíproco es un espacio alternativo matemático, que permite tratar de forma más fácil que en el espacio real, lo cual resulta de gran utilidad al trabajar con sistemas sólidos.

Las energías de los estados electrónicos para un sistema periódico como el de una supercelda dentro de cualquier método químico-cuántico (DFT, Hartree-Fock, etc.) se puedan calcular en función de los vectores del espacio recíproco  $k$ . Por lo tanto, el espacio recíproco es de gran importancia en los estudios computacionales.

El espacio recíproco está definido por los vectores de celda que están relacionados a los vectores de la celda real, por lo que el estudio de la celda primitiva se puede relacionar estudiando su correspondiente en el espacio recíproco o primera zona de Brillouin. De esta manera, se pueden relacionar los valores propios de los *vectores de onda  $k$*  cercanos en el espacio que son básicamente iguales, por lo que se necesitará estudiar un solo número discreto de vectores de ondas  $k$ , denominado puntos- $k$  o ( *$k$ -points*).

El volumen del espacio recíproco es el inverso del volumen del espacio real, por ello para estudiar sistemas grandes es necesario emplear una pequeña malla de puntos  $k$ , mientras que para celdas unidades pequeñas la malla deberá extenderse.

---

<sup>2</sup> **Red de Bravais:** Especifica como las unidades básicas de un cristal se repiten periódicamente a lo largo de éste, estas unidades pueden ser átomos individuales, grupos de átomos, moléculas, iones, etc.

### **3. METODOLOGÍA**

### 3.1 Modelo computacional

En la actualidad el desarrollo de investigaciones teóricas ha ido en incremento, debido al gran aporte y complemento que se da los estudios experimentales y los teóricos. Existen varios paquetes computacionales, algunos de los cuales están basados en la DFT, como el empleado en la presente investigación; el paquete computacional VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [31], basado en el método de proyección de ondas planas. Este paquete computacional puede ser empleado en sistemas cristalinos, superficies y moléculas, ya que permite reproducir los valores de energías totales, fuerzas y frecuencias de vibración, aunque dependerá de la optimización de los parámetros, se obtendrán con bastante aproximación a las obtenidas experimentalmente.

Para la ejecución de este programa es necesario construir los siguientes archivos de entrada para el sistema bajo estudio: **POSCAR** que incluye la información de las posiciones individuales de los átomos y los vectores de la red. **POTCAR** este archivo describe la naturaleza del sistema, para este caso se utilizó el funcional PW-91 (Perdew-Wang 91) desarrollado dentro de la aproximación GGA. Cabe mencionar que existen pseudopotenciales para cada elemento, de modo que el archivo POTCAR contiene la información para cada uno de ellos. **KPOINTS** o malla de puntos-k en la que se encuentran los datos del espacio recíproco, en este caso se utilizó el método Monkhorst-Pack (MP) [32] para construir una malla de 3x3x1 k-points con una separación de  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  dentro de la primera zona de Brillouin. Y por último el archivo **INCAR**, que es esencial, y es importante formularlo de acuerdo al requerimiento que se tenga, ya que en él se describen los parámetros de cálculo que se emplean, como el método de optimización electrónica, multiplicidad de espín, grados de libertad, número de iteraciones del cálculo, la energía de corte, que es el límite de las ondas planas que se incluye para describir el sistema, y cuyo valor considerado apropiado para describir el sistema del presente estudio es de 415 eV.

Para obtener un modelo consistente es necesario tomar en cuenta algunos parámetros de cálculo. Debido a que la energía del sistema es el resultado más sensible, es el valor que se tomará como referencia para asegurar la consistencia de los cálculos y la optimización de los recursos computacionales disponibles. En la tabla 3.1 se muestra los principales parámetros optimizados para construir el modelo del sistema considerado.

**Tabla 3.1.** Parámetros optimizados para el cálculo de los modelos de las superficies estudiadas.

<b>Parámetros Optimizados</b>	
Número de capas	4
Puntos k	3 x 3 x 1
Espaciamiento de puntos-k	0.05 Å <sup>-1</sup>
Espacio vacío	12 Å
Energía de corte	415 eV
Efecto de polarización	ISPIN =1 (capa cerrada)
Funcional de correlación e intercambio	GGA- PAW91
Relajamiento de capas	Primera Capa
Método de optimización electrónica	IALGO = V (algoritmo RMM-DIIS)

Fuente: Autoría propia.

El archivo en el cual se encuentran los resultados más relevantes se denomina **OUTCAR**, en donde se presentan el resumen de los cálculos realizados como: energía, geometría inicial y final, frecuencias, etc. Para más información se puede revisar el manual que ofrece este *software* [33].

Para construir el modelo de las superficies se utilizó el software *Accelrys Materials Studio 4.4* [34], que a través de su amplia librería proporciona acceso a la información de diversos materiales como metales, óxidos, etc.

Para calcular la energía de interacción del sistema a estudio se utiliza la siguiente expresión.

$$\Delta E = E_{supercelda} - E_{slab} - E_{molécula}$$

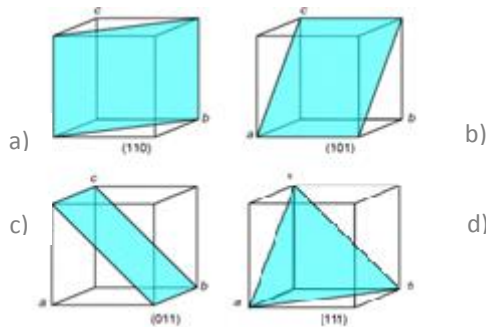
Donde  $\Delta E$  representa la energía de interacción, en el presente estudio representará la energía de disociación;  $E_{supercelda}$  es la energía del modelo de superficie 533 y 577 de Cu, Pd y Rh, en interacción con la molécula de nitrato de sodio NaNO<sub>3</sub>;  $E_{slab}$  es la energía del modelo de la estructura de Cu, Pd y Rh; y  $E_{molécula}$  es la energía del NaNO<sub>3</sub>. Se ha tomado en consideración que un valor negativo indica que el proceso es exotérmico y espontáneo.

Para visualizar los resultados obtenidos (geometría del sistema final) se empleó el software VMD 1.9.1 (Visual Molecular Dynamics) [35].

### 3.2 Modelo de superficie

El modelo utilizado para el presente estudio se conoce como “*slab*”, el cual es construido a partir de una celda unidad, con una serie de capas atómicas que presentan un arreglo determinado y un espacio vacío. En este caso los valores que se consideraron apropiados fueron 4 capas atómicas y un espacio vacío de 12 Å, ya que al variar dichos parámetros no se observaron cambios en las energías del sistema.

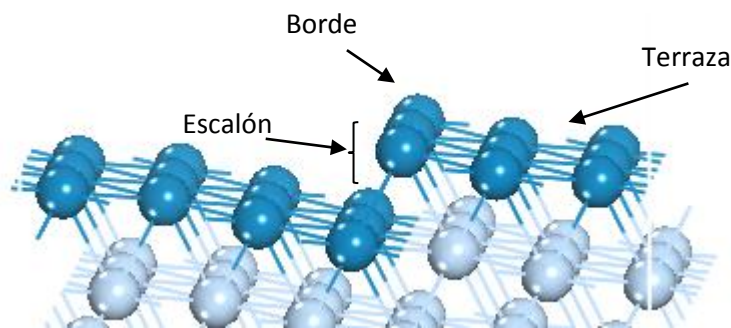
Para representar los posibles planos que se pueden formar en un cristal, se emplea los índices de Miller ( $h,k,l$ ), los cuales se basan en dos reglas: se encuentra la intersección sobre los ejes ( $x,y,z$ ) (principalmente los ejes de la red primitiva) y se toma los recíprocos de estos números, lo cual se reduce a tres números enteros que tengan el mismo cociente. Por lo tanto, si se tiene un índice de Miller 0 esto significa un punto de corte  $\infty$ , lo cual implica, que este plano se encuentra en forma paralela y nunca llegaría a cortarse, en la figura 3.1 se muestra algunos ejemplos de estos índices. [36]



**Figura. 3.1** Índices de Miller de un cristal cúbico. a) (110), b) (101), c) (011) y d) (111)

Fuente: Kittel, C. Introducción a la física del estado sólido; Reverte: Barcelona, 1995

Las superficies con corte 100, 110, 111, representan superficies ideales y perfectas, muy difíciles de conseguir en la práctica, y en algunos casos presentan menor actividad catalítica que aquellas que presentan irregularidades en la superficie, pues la existencia de bordes, escalones y terrazas mejoran de forma considerable la actividad catalítica del material. En la figura 3.2 se representa una superficie irregular de aquellas consideradas en el presente estudio.



**Figura. 3.2** Diseño de una superficie irregular, con los diferentes sitios activos que pueden presentarse.

Fuente: Autoría propia.

Para la disociación de  $\text{NaNO}_3$  se consideraron superficies metálicas de Cu, Pd y Rh por la gran actividad catalítica observada en estudios experimentales. Se modelaron superficies (533) la cual es la combinación de una superficie (100) y (111); y superficies (577), de la combinación de las superficies (110) y (111).

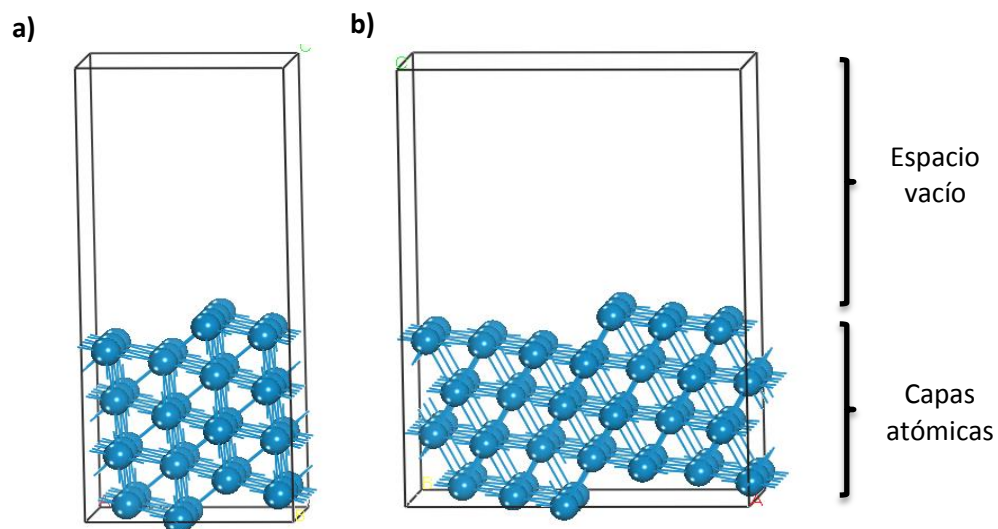
Para modelar estas superficies, se usaron parámetros de red, optimizados a partir de la celda primitiva cúbica centrada en las caras de cada metal, en la que se usó una malla de puntos-k de  $11 \times 11 \times 11$ . Estos resultados teóricos se aproximaron a los datos experimentales, como se muestra en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Parámetros de red de Cu, Pd y Rh en Å.

Elemento	Experimental [37]	Teórico
Cu	3.61	3.64
Pd	3.89	3.96
Rh	3.80	3.84

Fuente: Autoría propia.

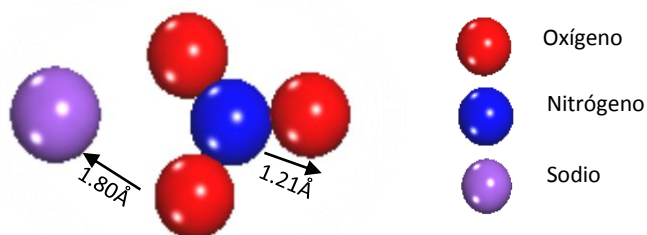
Las superficies (533) y (577) constan de 48 y 84 átomos, distribuidos en 4 capas de 12 y 21 átomos respectivamente. Por tratarse de un sistema periódico es importante tomar en consideración el espacio vacío, ya que al emplear valores muy pequeños se podría presentar una interacción con su réplica en el eje z, y no obtener resultados reales de la interacción de la molécula con el modelo de superficie. En este caso, el espacio vacío optimizado fue de 12 Å. En la figura 3.3 se puede apreciar los modelos construidos para esta investigación.



**Figura. 3.3** Vista lateral del *slab*. (a) corte (533) y (b) (577), de 4 capas atómicas y espacio vacío de  $12\text{\AA}$ .

Fuente: Autoría propia.

La optimización de la molécula de nitrato de sodio se realizó en una celda similar a la usada en el cálculo de los modelos de superficies, el  $\text{NaNO}_3$  se optimizó fijando el átomo de nitrógeno y dejando en libertad los átomos de oxígeno y sodio, dando como resultado distancias de enlace de: N-O de  $1,21\text{\AA}$  y O-Na  $1,80\text{\AA}$  tal como se muestra en la figura. 3.4 y tabla 3.3, que son similares a los de la molécula real.



**Figura. 3.4** Vista desde la parte superior de la molécula de  $\text{NaNO}_3$  con sus distancias de enlace.

Fuente: Autoría propia.



**Tabla 3.3.** Distancias de enlaces teóricos y experimentales de los átomos de  $\text{NaNO}_3$  y su energía.

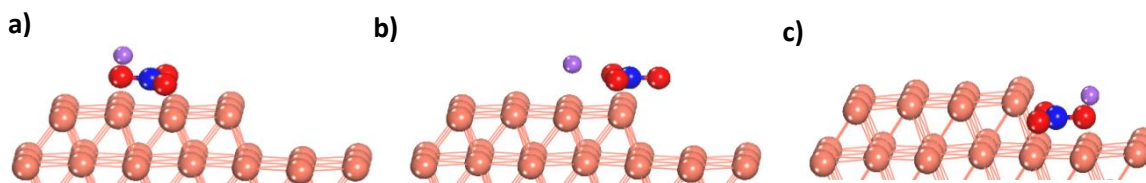
Molécula	N-O <sub>1</sub> (Å)	N-O <sub>2</sub> (Å)	N-O <sub>3</sub> (Å)	O-Na (Å)	E <sub>mol</sub> eV
$\text{NaNO}_3$ <sub>teórico</sub>	1.21	1.21	1.21	1.80	-27.857
$\text{NaNO}_3$ <sub>exp.[38]</sub>	1.213	1.213	1.213	2	-

Fuente: Autoría propia.

### 3.3 Exploración de sitios activos

Para la exploración de sitios activos se tomó en cuenta dos aspectos importantes:

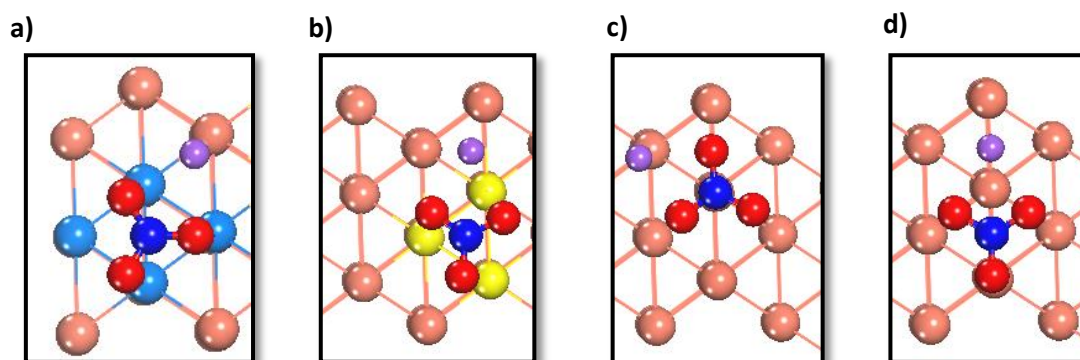
1. La molécula de  $\text{NaNO}_3$ , se ubicó en una: terraza, borde o escalón, tal como se puede apreciar en la figura 3.5



**Figura 3.5.** Interacción de la molécula de  $\text{NaNO}_3$ , en diferentes sitios de la superficie. a) terraza, b) borde y c) escalón.

Fuente: Autoría propia.

2. Se consideró los siguientes sitios: tetra-coordinado (*4-fold*), tri-coordinado (*3-fold*), lineal con respecto a la superficie (*top*) y puente (*bridge*), se tomó en consideración al átomo de nitrógeno para formar estas posiciones, lo cual permitió una mayor interacción entre molécula y superficie. La figura 3.6 muestra los posibles sitios activos empleados.



**Figura 3.6.** Posibles sitios activos para la disociación de  $\text{NaNO}_3$  a) 4-fold, b) 3-fold, c) top y d) bridge.

Fuente: Autoría propia.

### 3.4 Propiedades electrónicas

El estudio de propiedades electrónicas se realizó con la finalidad de corroborar que las superficies de los metales empleados son reproducidas como manifiestan estudios experimentales. Esto fue considerado mediante la función trabajo ( $\phi$ )<sup>3</sup>, en donde se relaciona la diferencia de energías, entre la energía de vacío ( $E_{\text{vac}}$ )<sup>4</sup> y el nivel de Fermi ( $\epsilon_F$ )<sup>5</sup> [39].

**Tabla 3.4** Resultados de propiedades electrónicas de las diferentes superficies estudiadas (533) y (577) de Cu, Pd y Rh.

Superficie	E Fermi (eV)	E vacío (eV)	$\phi$ Calculada (eV)	$\phi$ Experimental[40] (eV)
Cu533	3.86	-0.91	4.77	4,94
Cu577	3.78	-0.99	4.78	
Pd533	4.52	-0.84	5.36	5,6
Pd577	4.50	-0.80	5.30	
Rh533	5.79	0.52	5.27	4,98
Rh577	5.70	0.53	5.17	

Fuente: Autoría propia.

<sup>3</sup> Función trabajo( $\phi$ ): Se denomina la energía mínima necesaria para arrancar un electrón de un sólido a un punto inmediatamente fuera de la superficie del sólido.

<sup>4</sup> Energía de vacío ( $E_{\text{vac}}$ ): Se denomina a la energía de un electrón que se encuentre en reposo en un punto lo suficientemente lejos de la superficie.

<sup>5</sup> Nivel de Fermi ( $\epsilon_F$ ): Es el potencial electroquímico de los electrones en el metal.

Los resultados mostrados en la tabla 3.4 indican las propiedades electrónicas calculadas y se incluyen los datos experimentales para su comparación, a partir de los mismos, se observa que los valores teóricos para ambas superficies son muy similares, por lo que se concluye que el valor obtenido es independiente de la superficie modelada. Además los valores teóricos y experimentales son bastante aproximados, lo que indica una buena descripción de cada superficie

## **4. RESULTADOS**

## 4.1 Antecedentes

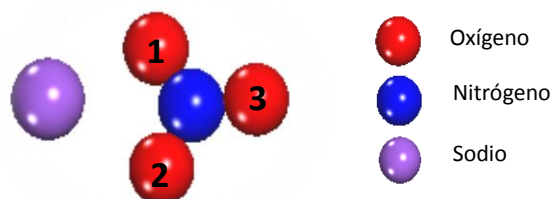
Es de suma importancia en la actualidad mantener el agua libre de compuestos contaminantes como nitritos y nitratos, por ello actualmente existe el desarrollo de algunos procesos que ayudan a dar solución a este problema, destacándose entre ellos las técnicas catalíticas [41]. Algunos estudios experimentales indican que los nitratos y nitritos se pueden reducir a nitrógeno gaseoso, en catalizadores metálicos o bimetálicos soportados en:  $\gamma$ -alumina, sílica, carbón activo,  $\text{TiO}_2$ , entre otros [3, 42-43].

Vorlop et al. [44] en el año de 1989 demostró que los nitritos son reducidos en una reacción de hidrogenación catalizada por paladio o platino, soportados en alúmina o sílica. Muchas investigaciones se han enfocado a probar distintos catalizadores de Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Cu, Sn, Ag, Ni, Fe o In [3,37,45], y de Pd-Cu, Pt-Cu, Rh-Cu [3,40,41,46,47], entre otros. Sin embargo los que han mostrado una mayor actividad son: Pd, Rh, Pt, Cu y Sn, que aunque permiten disociar nitratos, el producto obtenido no siempre es el deseado, ya que en algunos de los casos se llega a obtener amoníaco.

Las superficies ideales no son comunes. En todas ellas, por lo general hay defectos e irregularidades. El comportamiento de las moléculas en estas superficies tienden a ser diferentes dependiendo del sitio activo en que se encuentren (terrace, borde o escalón). Algunas investigaciones sobre superficies con irregularidades indican que la presencia de átomos con baja coordinación favorece el rompimiento de enlaces de las moléculas reaccionantes [48].

Los estudios teóricos que tratan de explicar este fenómeno son muy escasos, por lo que el presente proyecto se centra en la investigación acerca de la interacción de  $\text{NaNO}_3$  en superficies metálicas con defecto superficiales (533) y (577) de Cu, Pd y Rh, empleando un método químico-cuántico basado en la Teoría del Funcional de Densidad, con la finalidad de buscar los posibles sitios activos que permitan disociar ésta molécula y determinar teóricamente cuál de estas superficies es la que presenta la mayor actividad catalítica que favorezca dicha reacción.

Para entender mejor la disociación de la molécula de nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) se considerará los oxígenos enumerados como se muestra en la figura 4.1. (Considerar para las tablas e imágenes presentes en este capítulo).



**Figura. 4.1** Molécula de nitrato de sodio  $\text{NaNO}_3$ , con numeración de los átomos de oxígeno.

Fuente: Autoría propia.

## 4.2 Disociación de $\text{NaNO}_3$

Los resultados obtenidos de la disociación de  $\text{NaNO}_3$  en superficies  $\text{Cu}(533)$ ,  $\text{Pd}(533)$ ,  $\text{Rh}(533)$ ,  $\text{Cu}(577)$ ,  $\text{Pd}(577)$  y  $\text{Rh}(577)$ , son descritos a continuación, esto en base a los sitios activos presentes en cada superficie, como también sus energías de disociación.

### 4.2.1 Superficies (533).

La disociación de  $\text{NaNO}_3$  en las superficies (533) de  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pd}$  y  $\text{Rh}$ , se realizó favorablemente en varios sitios activos como se detalla a continuación.

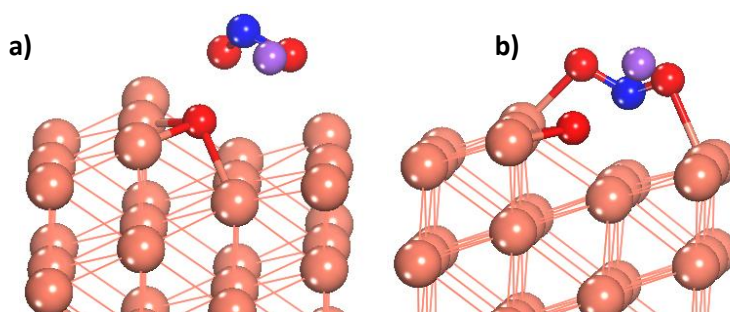
#### 4.2.1.1 $\text{Cu}$ (533).

En la superficie (533) de  $\text{Cu}$  la disociación exotérmica de uno de los átomos de oxígeno se realiza generalmente en el escalón, obteniendo como resultado la separación de un átomo de oxígeno, con una energía de alrededor de  $-1.8\text{eV}$ , lo cual se considera como sistemas estables, dicha aclaración se observa en la tabla 4.1 y figura 4.2.

**Tabla 4.1** Resultados de la disociación de NaNO<sub>3</sub> en superficie Cu (533). Se presentan los sitios de adsorción de la molécula, distancias de enlaces finales y energía de disociación

Posición de la molécula	Sitio de adsorción	N-O <sub>1</sub> (Å)	N-O <sub>2</sub> (Å)	N-O <sub>3</sub> (Å)	O-Na (Å)	O-Cu <sub>sup</sub> (Å)	O-Cu <sub>sup</sub> (Å)	E <sub>dis</sub> eV
<b>Cu533</b>								
<b>Puente</b>	Escalón	3.83	1.29	1.28	2.2	1.24	2.28	-1.798
<b>Lineal</b>	Escalón	3.45	1.3	1.27	2.25	1.92	3.28	-1.85

Fuente: Autoría propia.



**Figura. 4.2** Vista lateral de la disociación de un átomo de oxígeno en superficie de Cu(533) **a)** posición puente-escalón **b)** posición lineal-escalón.

Fuente: Autoría propia.

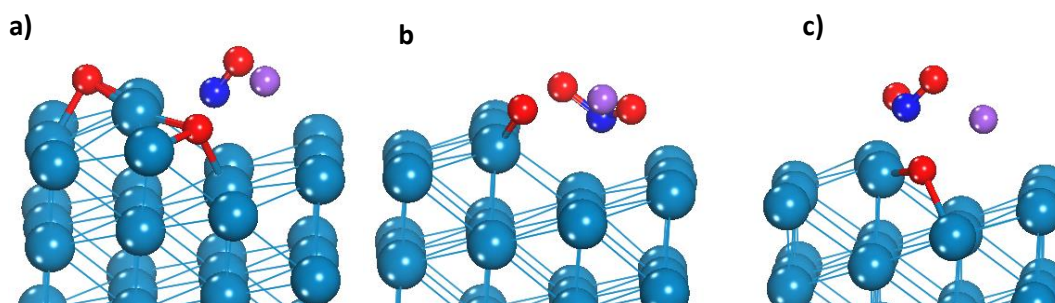
#### 4.2.1.2 Pd (533).

Los resultados obtenidos en las superficies de Pd (533), muestran que los sitios del escalón son los más activos para que los enlaces NO se disocien. El sitio tetracoordinado, permite la disociación de dos átomos de oxígeno en esta superficie, para los otros dos casos se obtuvo la disociación de un átomo de oxígeno, estos resultados se muestra en la tabla 4.2 y figura 4.3.

**Tabla 4.2** Resultados de la disociación de  $\text{NaNO}_3$  en superficie Pd (533). Donde se describe sitios de adsorción de la molécula, distancias de enlaces finales y energía de disociación.

Posición de la molécula	Sitio de adsorción	N-O <sub>1</sub> (Å)	N-O <sub>2</sub> (Å)	N-O <sub>3</sub> (Å)	O-Na (Å)	O <sub>1</sub> -Pd <sub>sup</sub> (Å)	O-Pd <sub>sup</sub> (Å)	E <sub>dis</sub> eV
<b>Pd533</b>								
<b>Tetracoordinado</b>	Escalón	4.06	3.68	1.22	2.46	2.03	2.9	-1.911
<b>Puente</b>	Escalón	3.31	1.3	1.28	2.3	2.01	2.31	-1.747
<b>Lineal</b>	Escalón	2.98	1.25	1.26	2.23	1.97	2.19	-1.856

Fuente: Autoría propia.



**Figura. 4.3** Vista lateral de la disociación de un átomo de oxígeno en superficie de Pd(533) **a)** posición 4fold-escalón **b)** posición bridge-escalón **c)** posición top-escalón.

Fuente: Autoría propia.

#### 4.2.1.3 Rh (533).

Los resultados indican que las superficies de Rh (533) es más activa que la de Pd y Cu, esto se debe a que existe mayor actividad catalítica para la disociación de  $\text{NaNO}_3$ , es decir se encontró sitios activos en el borde, la terraza y el escalón de ésta, obteniendo por lo menos un caso en el que un átomo de oxígeno es desprendido.

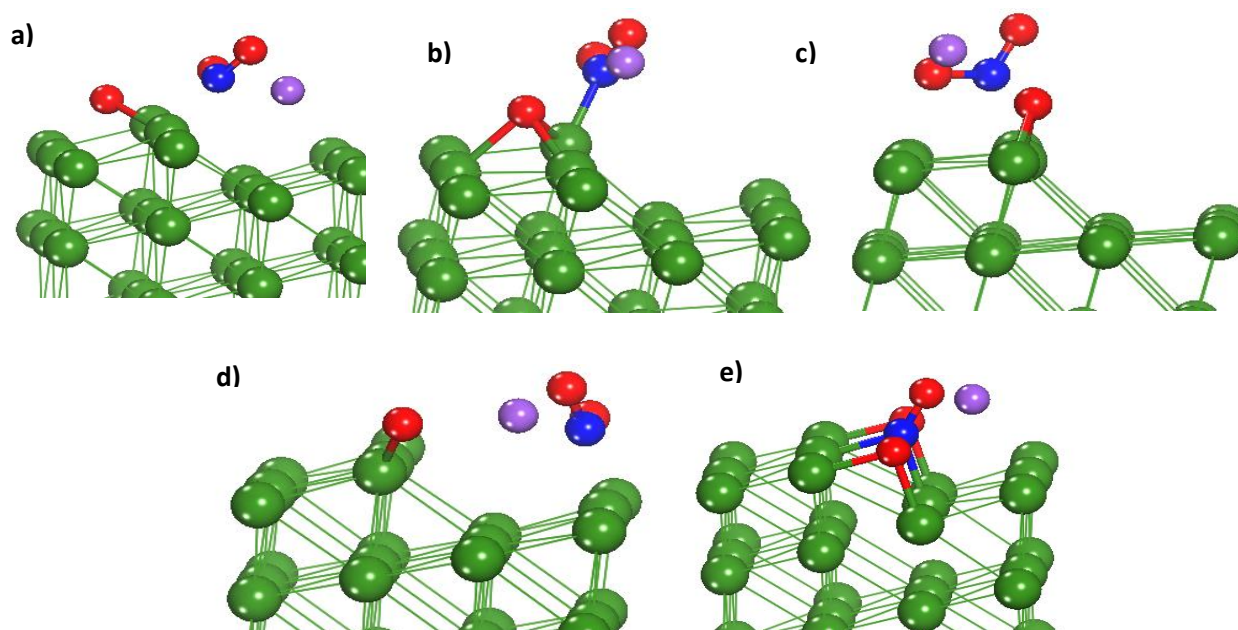
Por otra parte, la energía es aún más exotérmica que en los casos anteriores ya que se obtienen energías de alrededor de -3.2 eV.



**Tabla 4.3** Resultados de la disociación de  $\text{NaNO}_3$  en superficie Rh (533). Donde se describe sitios de adsorción de la molécula, distancias de enlaces finales y energía de disociación.

Posición de la molécula	Sitio de adsorción	N-O <sub>1</sub> (Å)	N-O <sub>2</sub> (Å)	N-O <sub>3</sub> (Å)	O-Na (Å)	O <sub>1</sub> -Rh <sub>sup</sub> (Å)	O-Rh <sub>sup</sub> (Å)	E <sub>dis</sub> eV
<b>Rh533</b>								
<b>Tricoordinado</b>	Borde	2.65	1.25	1.29	4.01	2.08	2.24	-2.846
<b>Lineal</b>	Borde	2.92	1.26	1.3	2.53	2.07	2.84	-3.190
<b>Tetracoordinado</b>	Terraza	2.04	1.37	1.24	2.31	1.84	2.11	-3.020
<b>Puente</b>	Escalón	4.17	1.26	1.27	2.25	1.94	2.74	-3.445
<b>Lineal</b>	Escalón	2.74	2.7	1.22	2.25	1.95	1.99	-3.094

Fuente: Autoría propia.



**Figura. 4.4** Vista lateral al de la disociación de un átomo de oxígeno en la superficie Rh(533): **a)** posición tricoordinado-borde, **b)** posición lineal-borde, **c)** posición tetracoordinado-terrace, **d)** posición en puente-escalón, **e)** posición lineal-escalón.

Fuente: Autoría propia.

La tabla 4.3 y la figura 4.4 muestran los estados finales de disociación para las diferentes superficies de Rh (533). Los resultados indican: la disociación de un átomo de oxígeno a) posición tetracoordinado-borde, b) posición lineal-borde, c) posición tetracoordinado-terrace, d) posición puente-escalón; y, la disociación de dos átomos de oxígeno en el caso de e) posición lineal-escalón.

En las superficies (533) de Cu, Pd y Rh, se logra observar que existe actividad catalítica, debido a la disociación de uno y dos átomos de oxígeno. Pero cabe resaltar que la presencia de sitios activos en las superficies de Rh (533) es mayor que en las superficies de Cu y Pd. Además las energías obtenidas de estos sistemas muestran que se tratan de procesos exotérmicos, por lo que se pueden considerar como sistemas energéticamente favorables y estables.

## 4.2.2 Superficies 577.

La disociación catalítica en superficies (577) fue similar a la que presentan las superficies (533), debido a que se obtuvo la disociación de uno y dos átomos de oxígenos de la molécula de  $\text{NaNO}_3$ . A continuación se detallan los resultados obtenidos para cada superficie

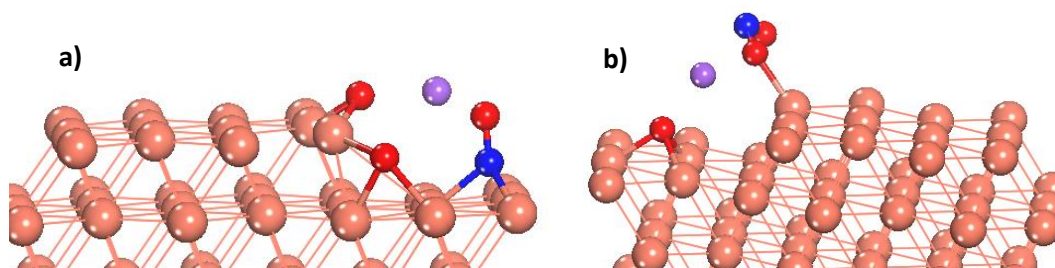
### 4.2.2.1 Cu (577).

La superficie de Cu (577) presenta un caso de disociación de dos átomos de oxígeno al momento de colocar la molécula de  $\text{NaNO}_3$  sobre el escalón de ésta, y la disociación de un átomo de oxígeno en la terraza. En la tabla 4.4 y figura 4.5 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 4.4** Resultados de la disociación de  $\text{NaNO}_3$  en superficie Rh(577). Se presentan los sitios de adsorción de la molécula, distancias de enlaces finales y energía de disociación.

Posición de la molécula	Sitio de adsorción	N-O <sub>1</sub> (Å)	N-O <sub>2</sub> (Å)	N-O <sub>3</sub> (Å)	O-Na (Å)	O <sub>1</sub> -Cu <sub>sup</sub> (Å)	O-Cu <sub>sup</sub> (Å)	E <sub>dis</sub> e-V
<b>Cu577</b>								
<b>Tetracoordinada Lineal</b>	Escalón	3.53	2.49	1.21	2.47	1.85	2.96	-2.114
	Terraza	4.09	1.26	1.3	2.3	2.01	4.3	-2.587

Fuente: Autoría propia.



**Figura. 4.5** Vista lateral de la disociación de la molécula de  $\text{NaNO}_3$  en superficie de Cu(577) **a)** Disociación de dos átomos de oxígeno, posición tetracoordinado-escalón, **b)** Disociación de un átomos de oxígeno, posición lineal-terrace.

Fuente: Autoría propia.

La energía que se muestra en esta superficie es más favorable que las obtenidas en la superficie de Cu(533), lo cual indica que en la reacción de disociación de la molécula de  $\text{NaNO}_3$  se realiza de forma más exotérmica.

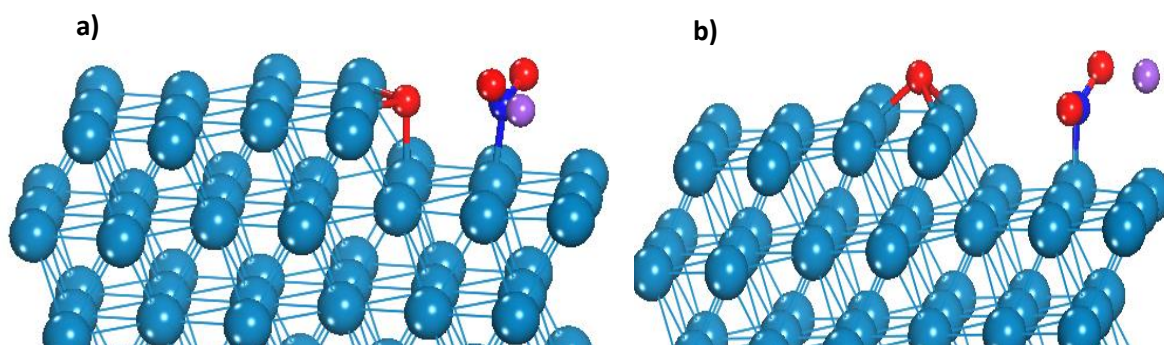
#### 4.2.2.2 Pd (577).

La disociación en la superficie de Pd (577) es similar a la superficie de Pd (533), esto se debe a que ambas presentan sitios activos en el escalón, disociando un átomo de oxígeno y manteniéndose las energías de disociación por valores aproximados. En la tabla 4.5 y figura 4.6 se pueden observar las distancias de enlace de la molécula con sus respectivas energías, además de la imagen del estado final de la reacción.

**Tabla 4.5** Resultados de la disociación de  $\text{NaNO}_3$  en superficie Rh(577). Donde se describe sitios de adsorción de la molécula, distancias de enlaces finales y energía de disociación.

Posición de la molécula	Sitio de adsorción	N-O <sub>1</sub> (Å)	N-O <sub>2</sub> (Å)	N-O <sub>3</sub> (Å)	O-Na (Å)	O <sub>1</sub> -Pd <sub>sup</sub> (Å)	O-Pd <sub>sup</sub> (Å)	E <sub>dis</sub> e-V
<b>Pd577</b>								
<b>Tetracoordinado</b> <b>Lineal</b>	Escalón	3.14	1.25	1.25	3.43	1.98	2.85	-1.278
	Escalón	4.25	1.3	1.26	2.52	1.97	3.52	-1.544

Fuente: Autoría propia.



**Figura. 4.6** Vista lateral de la disociación de un átomo de oxígeno de la molécula de  $\text{NaNO}_3$  en superficies de Pd(577) **a)** posición Tetracoordinado-escalón, **b)** posición Lineal-escalón.

Fuente: Autoría propia.

### 4.2.2.3 Rh(577).

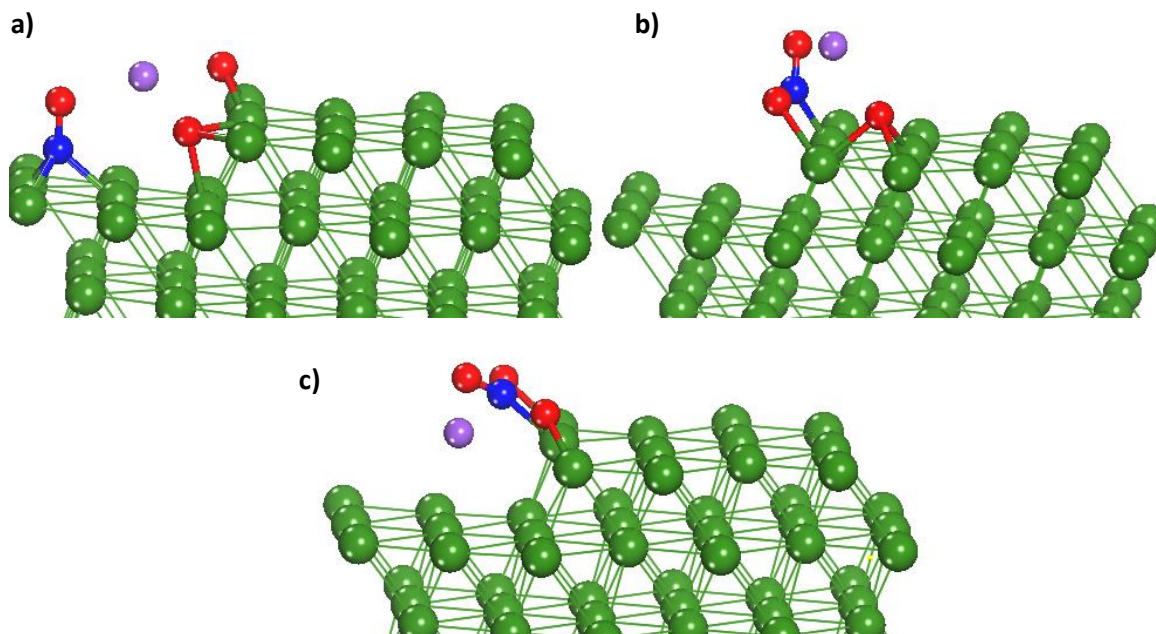
Por último, la superficie de Rh (577) presenta la disociación de enlaces de N-O en el borde y el escalón, tal como se ha mencionado con las superficies anteriores, aunque al realizar una comparación con los resultados obtenidos para la superficie de Rh (533), se puede mencionar que la superficie (577) es menos activa para este proceso, por su menor cantidad de sitios activos.

En la tabla 4.6 y figura 4.7 se puede observar los estados finales de reacción para éste sistema.

**Tabla 4.6.** Resultados de la disociación de  $\text{NaNO}_3$  en superficie Rh (577). Donde se describe sitios de adsorción de la molécula, distancias de enlaces finales y energía de disociación del sistema.

Posición de la molécula	Sitio de adsorción	N-O <sub>1</sub> (Å)	N-O <sub>2</sub> (Å)	N-O <sub>3</sub> (Å)	O-Na (Å)	O <sub>1</sub> -Rh <sub>sup</sub> (Å)	O-Rh <sub>sup</sub> (Å)	E <sub>dis</sub> e-V	
<b>Rh577</b>									
<b>Tricoordinado</b>	Escalón	4.9	3.67	1.25	2.4	1.97	2.99	-4.17	
	<b>Puente</b>	Borde	3.25	1.24	1.35	3.18	1.96	2.95	-2.66
	<b>Lineal</b>	Borde	2.7	1.27	1.23	2.33	1.87	2.89	-2.45

Fuente: Autoría propia.



**Figura 4.7** Vista lateral de la disociación de  $\text{NaNO}_3$  en superficies de  $\text{Rh}(577)$  **a)** Disociación de dos átomos de oxígeno, posición tricoordinado-escalón; **b)** Disociación de un átomo de oxígeno, puente-borde; **c)** Disociación de un átomo de oxígeno, posición lineal-borde.

Fuente: Autoría propia.

Los resultados de la interacción de  $\text{NaNO}_3$  en las superficies (533) y (577), de Cu, Pd y Rh, se observó que estas tienen actividad para disociar uno y dos átomos de oxígeno de la molécula, el escalón de estas superficies es el más favorable para la disociación, hecho que puede explicarse porque probablemente existan átomos que poseen una coordinación más baja, lo cual facilita el rompimiento de enlaces en la molécula estudiada, del mismo modo al obtener las energías para estos sistemas, los resultados revelan que ésta es exotérmica, lo cual es energéticamente favorable.

Al realizar una comparación de estas superficies se puede mencionar que tomando en cuenta la cantidad de sitios activos presentes, el orden de actividad es  $\text{Rh} \gg \text{Pd} > \text{Cu}$ , lo cual es corroborado con las energías de disociación; y, al tomar en cuenta el tipo de superficies se puede mencionar que existe mayor presencia de sitios activos en las superficies (533) que en las superficies (577).

La disociación de uno y dos átomos de oxígeno es un avance para llegar a la formación de  $N_2$ , por lo que estas superficies pueden ser consideradas como apropiadas para romper estos enlaces, tratándose de un primer paso para llegar a formarlos. Además, con estos resultados se da una pauta para ampliar este estudio, y permitir una comparación entre otros sistemas como superficies perfectas, bimetálicas y superficies soportadas, lo cual ayudará a acercarse a modelos más reales representados experimentalmente.

## CONCLUSIONES

En el presente proyecto de investigación en donde se ha estudiado la disociación catalítica de  $\text{NaNO}_3$  en superficies irregulares (533) y (577), de Cu, Pd y Rh, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Las superficies irregulares (533) y (577) de Cu, Pd y Rh presentan una actividad catalítica favorable para la disociación de enlaces N-O.
- El orden de actividad catalítica para la disociación de  $\text{NaNO}_3$  es  $\text{Rh} \gg \text{Pd} > \text{Cu}$ ; y, con respecto al tipo de superficie es  $533 > 577$ , tomando en cuenta el número de oxígenos disociados y las energías de disociación.
- El sitio con mayor actividad catalítica para la ruptura de los enlaces, es en el escalón de las superficies.
- Por último, aunque no se pudo llegar a la disociación completa de  $\text{NaNO}_3$  para formar nitrógeno gaseoso, se puede decir que, en los modelos empleados de superficies irregulares se forman promotores y que probablemente esta interacción sea una primera etapa en la reducción catalítica, tal como lo señalan algunos estudios.



## RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos en la presenta investigación se recomienda tomar en cuenta los siguientes aspectos:

- Para dar inicio a la investigación, es primordial hacer una optimización de parámetros de red, como se sugiere en los manuales de *Vasp*. Esto será de gran ayuda en la obtención de resultados consistentes y comparables con datos experimentales.
- Con respecto al estudio de la disociación catalítica de nitratos, se recomienda incluir en la investigación el uso de soportes como:  $\gamma$ -alumina, sílica,  $\text{TiO}_2$ , entre otros, ya que algunos estudios mencionan que el uso de estos favorecen altamente el rompimiento de enlaces N-O.
- Comparar la actividad de las superficies irregulares con las superficies perfectas, que permitan apreciar la diferencia entre sitios activos.
- Emplear modelos de superficies bimetálicas como: Cu-Pd o Cu-Rh, para estudiar su interacción con la molécula y analizar sus posibles ventajas.
- Realizar estudios de dinámica molecular para obtener un estudio más detallado y completo en la interacción de  $\text{NaNO}_3$  y la superficie en estudio, además de integrar moléculas de agua a la reacción, para simular una situación más real.

## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Palomares, A. E.; Franch, C.; Corma, A. *Catalysis Today* 2010, 149 (3-4), 348-35.
- <sup>2</sup> Yoshinaga, Y.; Akita, T.; Mikami, I.; Okuhara, T. *Journal of Catalysis*. 2002, 207 (1) 37-45.
- <sup>3</sup> Barrabes, N.; Just, J.; Dafinov, A.; Medina, F.; Fierro, J. L. G.; Sueiras, J. E.; Salagre, P.; Cesteros, Y. *Applied Catalysis B-Environmental* 2006, 62 (1-2), 77-85.
- <sup>4</sup> Ongley, E. D. *Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos*; Food & Agriculture Org.: Burlington, 1997.
- <sup>5</sup> Soares, O.; Orfao, J. J. M.; Pereira, M. F. R. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010, 49 (16), 7183-7192.
- <sup>6</sup> <http://www.oas.org/dsd/publications/classifications/Armoniz.EstandaresAguaPotable.pdf>
- <sup>7</sup> Alonso, F. T.; Gimeno, J. R. *Catálisis heterogénea*; EDITUM: Murcia, 1996.
- <sup>8</sup> Berzelius, J. J.; *Edimburg New Phylosophical Journal XXI* (1836) 223.
- <sup>9</sup> Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*; Fifth Edit.; Springer: Charlottesville, 2007.
- <sup>10</sup> Suárez, L. M. C. *Introducción a la catálisis heterogénea*; Univ. Nacional de Colombia: Bogotá, 2002.
- <sup>11</sup> Brown, T. L.; LeMay, H. E.; Jr.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R. *Química*; Novena Edi.; Pearson Educación: México, 2004.
- <sup>12</sup> Bender, M. L.; Brubacher, L. J. *Catálisis y acción enzimática*; Reverte: Barcelona, 1977.
- <sup>13</sup> Koolman, J.; Röhm, K.-H. *Bioquímica: texto y atlas*; Tercera Ed.; Ed. Médica Panamericana: Madrid, 2004; Vol. 60.
- <sup>14</sup> Langmuir, I.; *J. American Chemical Society*. 38 (1916) 2221.
- <sup>15</sup> Calahorro, C. V. *Química general. Introducción a la Química Teórica*; Primera Ed.; Universidad de Salamanca: Salamanca, 1995.
- <sup>16</sup> OpenCourseWare. *Química Física Avanzada*. Departamento de Química-Física. Curso 2009-2010.
- <sup>17</sup> *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*; Editorial CSIC - CSIC Press: Madrid, 1993.
- <sup>18</sup> Cuevas, G. *Introducción a la química computacional*; Fondo de Cultura Económica: México, 2003.
- <sup>19</sup> Clark, T. *A handbook of computational chemistry: a practical guide to chemical structure and energy calculations*; Wiley, 1985.

- 
- <sup>20</sup> Levine, I. N. *Química cuántica*; Quinta Edi.; Pearson Educación: Madrid, 2001.
- <sup>21</sup> Prasad, R. K. *Quantum Chemistry*; Third Edit.; New Age International: New Delhi, 2006.
- <sup>22</sup> Born, M.; Oppenheimer J.R; *Annals of Physics*. (Leipzig), 1927, 84, 457.
- <sup>23</sup> Paula, A. De; Paula, J. De *Química Física*; Octava Edi.; Ed. Médica Panamericana: Madrid, 2008.
- <sup>24</sup> Hartree, D.R. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928, 24,89.
- <sup>25</sup> *Química Teórica y Computacional*; Cuarta edición, Andrés, J.; Bertrán, J., Edición., Universitat Jaume I: Castellón de la Plana, 2000.
- <sup>26</sup> Kohn, W.; Sham, L; *Physical Review*. 1965,140, A1133.
- <sup>27</sup> Vazquez, N.; Otros, M. I. Y. *Algunos Aspectos Básicos de la Química Computacional*; Primera Ed.; UNAM: México, 2006.
- <sup>28</sup> Blöchl, P. E. *Physical Review B*. 1994, 50, 17953–17979.
- <sup>29</sup> Sholl, D.; Steckel, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction (Google eBook)*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2011.
- <sup>30</sup> Slater, J. C.; *Physical. Review*. 1937, 51, 846.
- <sup>31</sup> <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/>
- <sup>32</sup> Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Physical Review B*. 1976, 13,5188–5192
- <sup>33</sup> Kresse, G.;Marsman, M.; Furthmüller, J. *VASP GUIDE*. Vienna. 2009
- <sup>34</sup> <http://accelrys.com/products/materials-studio/>
- <sup>35</sup> Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K.; *Journal Molecular Graphics* 1996, 14, 33-38.
- <sup>36</sup> Tilley, R. J. D. *Understanding Solids: The Science of Materials*; Second Edi.; John Wiley & Sons: Chichester, 2013.
- <sup>37</sup> [http://www.webelements.com/crystal\\_structure.html](http://www.webelements.com/crystal_structure.html)
- <sup>38</sup> [www.geo.arizona.edu/AMS](http://www.geo.arizona.edu/AMS)
- <sup>39</sup> Kittel, C. *Introducción a la física del estado sólido*; Reverte: Barcelona, 1995.
- <sup>40</sup> Skiver, H.; Rosengaard, N. *Physical Review B*. 1992, 46, 7157-7168
- <sup>41</sup> Lecloux, A. *Catalysis Today* 1999, 53, 23–34.
- <sup>42</sup> Berdent, H.; Mönlich, I.; Lücke, B.; Menzel, M. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001, 30, 111-122.
- <sup>43</sup> Chaplin, B. P.; Roundy, E.; Guy, K. A.; Shapley, J. R.; Werth, C. J. *Environmental science & technology* 2006, 40, 3075–81.
- <sup>44</sup> Vorlop, K.D.; Tacke, T. *Chemical Engineering. Tech* 1989, 61, 836-837.
- <sup>45</sup> Mikami, I.; Kitayama, R.; Okuhara, T. *Catalysis Letters*. 2003, 91, 69–71.

- 
- <sup>46</sup> Pfaff, C.; Melo, L.; Betancourt, P. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2002, 77, 263–266.
- <sup>47</sup> Pintar, A.; Batista, J.; Muševič, I. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 52, 49–60.
- <sup>48</sup> Bertolini, J.; *Catalysis Today*. 2008,138, 84-96.