



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

La Universidad Católica de Loja

ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

TÍTULO DE MAGISTER EN QUÍMICA APLICADA

**Estudio computacional de la eliminación de cloro en una serie de
policlorodioxinas utilizando nanotubos de carbono**

TRABAJO DE TITULACIÓN

AUTORA: Porras Fernández, Martha Ileana

DIRECTORA: Dra. González Pérez, Silvia

CO-DIRECTOR: Dr. Zambrano Semblantes, César H. Alfonso

LOJA - ECUADOR

2018



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

2018

APROBACIÓN DE LOS DIRECTORES DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Doctora

Silvia González Pérez

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De nuestras consideraciones:

El presente trabajo de titulación, denominado: Estudio computacional de la eliminación de cloro en una serie de policlorodioxinas utilizando nanotubos de carbono, realizado por Porras Fernández Martha Ileana, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, septiembre de 2018

f)

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

Yo, Porras Fernández Martha Ileana, declaro ser autora del presente trabajo de titulación: Estudio computacional de la eliminación de cloro en una serie de policlorodioxinas utilizando nanotubos de carbono, de la Titulación de la Maestría en Química Aplicada, siendo la doctora Silvia González Pérez directora del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

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

f)

Autora: Martha Ileana Porras Fernández

Cédula: 0704136340

DEDICATORIA

A mis hijas Laurita Emilia y Anita Isabella, por darle sentido a mi vida.

A mi padres Nelly y José, por su amor y apoyo incondicional todos los días de mi vida.

A mi esposo Manuel, por toda su ayuda y perseverancia.

A mis abuelitos Lorenzo y Laura, por estar conmigo procurando siempre mi bienestar.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por todo su amor y misericordia, por darme cada día una oportunidad de mejorar.

A los doctores Silvia González y César Zambrano por su valiosa guía y paciencia durante el desarrollo del presente trabajo, tengo una deuda eterna por todos sus consejos y por darme esta oportunidad.

Al doctor José Vinicio Montesinos, director de la Maestría en Química Aplicada, por brindarme siempre su ayuda y apoyo incondicional en diferentes situaciones que se presentaron.

A mis profesores de la maestría por compartir con nosotros su conocimiento, así como a los técnicos y empleados de la UTPL que me brindaron su ayuda incondicional.

A mis compañeros de maestría, por todas sus muestras de solidaridad, afecto y complicidad durante todo este periodo de formación, gracias infinitas por acogerme y hacer de mi estancia más llevadera, siempre los recordaré.

Finalmente quiero agradecer a mi querida familia por todo su amor, paciencia, apoyo y consejos, todos de una u otra forma siempre me ayudaron. Gracias mami por cuidar desde siempre de mis hijas; Laurita, Anita por permitirme estar lejos; Kerly por tus todos tus consejos, regaños y ayuda incondicional; Nathy, Gleni, Daisy, Etelvina, Edith, gracias por ayudarme siempre que lo he necesitado; Manuel gracias por toda la paciencia, sin ti no lo hubiera logrado.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA	i
APROBACIÓN DE LOS DIRECTORES DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	ii
DECLARACIÓN DE AUDITORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vi
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	5
1.1. Dioxinas	6
1.1.1. Definición	6
1.1.2. Propiedades	6
1.1.3. Toxicidad	7
1.2. Procesos de hidrogenación	9
1.3. Degradación de dioxinas	9
1.4. Nanotubos de carbono	11
1.5. Química teórica y química computacional	13
1.5.1. Química cuántica	13
1.6. Ecuación de Schrodinger	14
1.7. Métodos de función de onda	15
1.7.1. Método de Hartree-Fock	15
1.8. Densidad electrónica	16
1.9. Teoría del funcional de la densidad	16
1.9.1. Aproximación local de la densidad (LDA)	17
1.9.2. Aproximación del gradiente generalizado (GG)	17
1.9.3. Funcionales híbridos	18
1.9.4. Pseudopotenciales	18
2. METODOLOGÍA	20
2.1. Programas computacionales	21
2.1.1. Vienna Ab-Initio Simulation Package	21
2.1.2. Visual Molecular Dynamics	21
2.1.3. Materials studio	22
2.1.4. Parámetros computacionales	22

2.2. Modelos utilizados	23
2.3. Sistemas creados	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
3.1. Generalidades	27
3.2. Sistemas con nanotubos de carbono simples	29
3.3. Sistemas con dobles nanotubos de carbono	32
CONCLUSIONES	36
RECOMENDACIONES	37
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

RESUMEN

Las policlorodioxinas (PCDDs) se generan de procesos industriales y tienen un alto grado de toxicidad, por tal motivo se ha planteado el presente estudio computacional que tiene como objetivo la dechloración de las PCDDs tóxicas para formar moléculas no tóxicas utilizando nanotubos de carbono (NTCs). Los cálculos se ejecutaron con el programa VASP 5.3.3, con un solo punto k , se utilizó el funcional PW-91 para determinar la energía de intercambio y correlación dentro de la aproximación del gradiente generalizado. Se construyeron sistemas con NTCs simples y dobles, una molécula de PCDD e hidrógeno atómico, para hidrogenar la PCDD, la construcción de los sistemas se realizó utilizando la librería del programa informático *Materials Studio* 4.4, la interacción de los átomos durante la reacción se visualiza en el programa VMD 1.9.1. Los resultados del presente estudio indican que la eliminación de cloro de las PCDD por medio de hidrogenación en nanotubos de carbono puede ser una propuesta factible para abatir la contaminación que producen las PCDDs en el medio ambiente.

PALABRAS CLAVES: dioxinas, nanotubos, adsorción, VASP, DFT.

ABSTRACT

Polychlorodioxins (PCDDs) are generated from industrial processes and have a high degree of toxicity, for this reason the aim of this work was study theoretically the transformation of toxic PCDDs towards non-toxic molecules using carbon nanotubes (NTCs). The calculations were executed with the VASP 5.3.3 code, with a single k-point, the PW-91 functional was used to determine the exchange-correlation energy as implemented in the generalized gradient approximation. Systems with simple and double NTCs, a molecule of PCDD and hydrogen atoms, were modeled for hydrogenating the toxic PCDD and obtain a non-toxic PCDD, the construction of the systems was carried out using the libraries of the Materials Studio 4.4 software, the interaction of the atoms during the reaction were visualized with VMD 1.9.1 software. The results of the present study indicate that the elimination of chlorine from PCDDs through hydrogenation in carbon nanotubes can be an interesting possibility to reduce the pollution caused by PCDDs in the environment.

KEYWORDS: dioxins, nanotubes, adsorption, VASP, DFT.

INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores problemas con los que nos encontramos actualmente es el agotamiento y contaminación de los recursos naturales, causado principalmente por el desarrollo industrial, que consume desmedidamente recursos y genera grandes cantidades de desechos que en su mayoría son tóxicos y difíciles de degradar. La incineración incompleta de los desechos sólidos, como medida para evitar su acumulación, es una fuente importante de producción de sustancias tóxicas entre ellas las dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) o simplemente dioxinas, que representan una gran amenaza para el ser humano, por tales motivos se están tomando medidas a nivel mundial para controlar las emisiones de PCDD y otros congéneres similares con alto grado de toxicidad (Ji, *et al.*, 2017).

Por sus propiedades físicas y químicas, las PCDDs están clasificadas como compuestos orgánicos persistentes (COPs) y son sustancias sujetas a regulación por el Convenio de Estocolmo, cuyo objetivo es “proteger la salud humana y el medio ambiente de los COPs”. El convenio pone de manifiesto que es necesario minimizar y, si es viable, eliminar definitivamente estas sustancias (Ruíz, 2007).

Países como China y España han restringido severamente la concentración de las dioxinas en incineraciones industriales, municipales y médicas (Ji, *et al.*, 2017; Ruíz, 2007). A nivel mundial se están buscando nuevos medios para la eliminación de PCDDs, por lo que es importante la búsqueda e implementación de técnicas que permitan la descomposición directa y completa de estas sustancias (Ji, *et al.*, 2017).

Con la finalidad de eliminar las dibenzo-p-dioxinas policloradas del ambiente se han desarrollado diferentes procesos como de la oxidación e hidrodechloración catalítica, la biodegradación anaeróbica y aeróbica, técnicas que para cumplir sus objetivos han requerido de un lapso de tiempo a condiciones de presión y temperatura establecidas; y que producen CO₂ (Ukisu y Miadera, 2004; Binh, 2015; Liu, Chang y Chang, 2016; Ji, *et al.*, 2017).

Los cálculos computacionales pueden ser una alternativa para el estudio de la eliminación de las PCDDs, que evita la exposición a estas sustancias altamente tóxicas durante todo el proceso de experimentación, entre las investigaciones de este tipo se pueden mencionar algunos estudios de la adsorción de las dioxinas en láminas de grafeno, en nanotubos de carbono puros, dopados o con catalizadores metálicos, los cuales han presentados resultados favorables (Kang, 2005; Izakmehri, Ganji y Ardjmand, 2016). Kang (2005) en su estudio concluyó que las láminas de grafeno dopadas con calcio fue el sistema más eficiente para la adsorción de dioxinas (energía de adsorción de -2.31 eV) comparado con el dopaje

con litio (-1.05 eV) o con sistemas de nanotubos con calcio o litio (-2.05 y -0.58 eV respectivamente); Izakmehri *et al.* (2016) encontró que la molécula de TCDD tiene mayor afinidad para adsorberse a un sistema de Al-nanotubo (-0.86 eV) que en un nanotubo (-0.52 eV) o un nanotubo con defecto (-0.34 eV).

En consideración a lo expuesto, se propone el presente estudio computacional para la eliminación de cloro de las PCDDs utilizando nanotubos de carbono, en presencia de átomos de hidrógeno para hidrogenar los compuestos clorados como una alternativa para contribuir a la disminución de la toxicidad de las dioxinas altamente cloradas.

La presente investigación se desarrolló en el ámbito de la Química teórica, con el planteamiento de un modelo computacional que puede ser útil, para que en futuras investigaciones se hidrogenen estos compuestos, y reducir su peligrosidad.

La investigación se presenta en tres capítulos. En el capítulo uno se encuentran definiciones y conceptos en que se fundamenta este estudio. En el capítulo dos se encuentra la metodología que se utilizó para la definición del modelo computacional idóneo para el cumplimiento del objetivo, como los parámetros computacionales y los sistemas construidos. En el último capítulo están los resultados obtenidos en la investigación; finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. Dioxinas

1.1.1. Definición.

Dioxinas y furanos son los nombres comunes con los que se conoce a dos tipos de compuestos organoclorados, las policlorodibenzo-para-dioxinas, PCDD, y los policlorodibenzofuranos, PCDF (de forma conjunta se les suele describir como PCDD/F, Figura 1); éstos compuestos se generan como subproductos en una gran variedad de industrias, operaciones térmicas, fundición de metales, producción de herbicidas y plaguicidas, en la fabricación de papel y en procesos de combustión cuando hay una fuente de cloro presente como por ejemplo el PVC que es un polímero muy común (Zhang, *et al.*, 2008). Durante la incineración de residuos sólidos también se forman grandes cantidades de PCDDs, por lo que a nivel mundial se han implementado regulaciones para controlar estas emanaciones a la atmósfera, debido a los efectos adversos para la salud (Tabata, Ghaffar, Shono y Notomi, 2013; Ji, *et al.*, 2017).

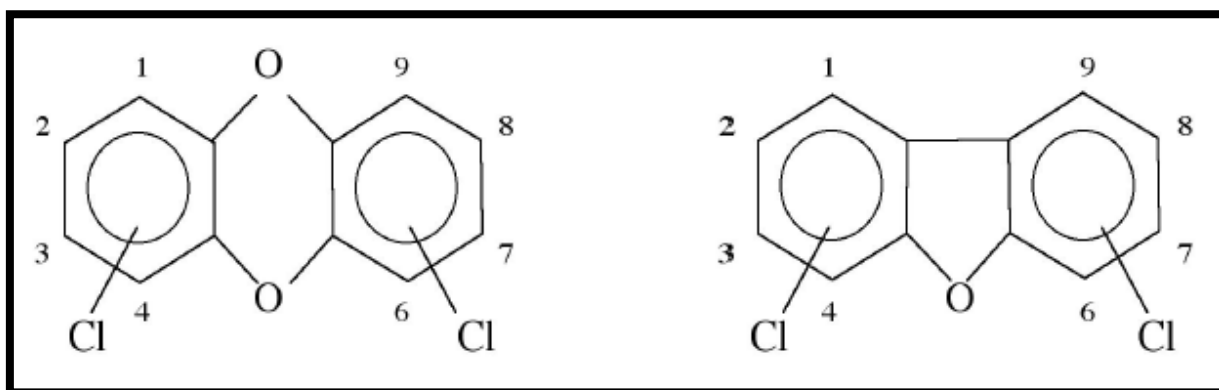


Figura 1: Estructura química de las PCDDs (izquierda) y los PCDFs (derecha).

Fuente y elaboración: Giraldo y Ocampo, 2005.

1.1.2. Propiedades.

Las propiedades físicas, químicas, y toxicológicas de estos compuestos dependen principalmente del número y la posición de los átomos de cloro alrededor de los dos anillos de benceno; las especies más cloradas se encuentran en estado sólido, mientras que las menos cloradas están presentes en fase gaseosa a temperatura ambiente (Han, *et al.*, 2016; Altarawneh, Dlugogorski, Kennedy y Mackkie, 2009). Las dioxinas sólidas tienen puntos de fusión y ebullición altos, poseen alta estabilidad térmica y se descomponen a temperaturas superiores a los 750°C (García, García y Vaca, 2013).

Las PCDDs son resistentes a la degradación química, biológica y fotolítica, son muy estables térmicamente, bioacumulables, semivolátiles, son de fácil transporte y pueden fijarse en el suelo, sedimentos o en materia particulada. Además las PCDDs pueden revolatilizarse acumulándose en los organismos vivos: personas y demás seres vivos por periodos largos de tiempo (Ruíz, 2007); por su acumulación en el ambiente representan un peligro para el entorno y para los seres humanos, inclusive para los que habitan en regiones altas y frías (Han, *et al.*, 2016).

De las 75 especies del grupo de las dioxinas, 7 son tóxicas; de los 135 congéneres de los furanos, 10 son tóxicos. Aunque estos 17 compuestos entrañan riesgos toxicológicos con perfiles parecidos, el nivel de toxicidad es diferente para cada uno (Cobo, Hoyos, Aristizábal y Montes, 2004; Altarawneh, *et al.*, 2009). El compuesto más tóxico de los PCDD/F es el 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (Cobo, *et al.*, 2004; Altarawneh, *et al.*, 2009; Wang, Huang, Peng y Fennell, 2015).

1.1.3. Toxicidad.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) en junio del 2005 celebró una sesión con los miembros del Programa Internacional de Seguridad Química en donde se volvió a evaluar el factor de equivalencia tóxica (FET o TEF por sus siglas en inglés) para las PCDDs y compuestos similares a ellas, anteriormente fueron evaluadas por la OMS en 1998 y en 1989 por la Organización del Tratado del Atlántico Norte que lo denominaba Factor de Equivalencia Tóxica Internacional (I-TEF) (Kutz, Barnes, Bretthauer, Bottimore y Greim, 1990).

Actualmente se acepta la evaluación de la OMS en el 2005 y los valores de I-TEF de 1989. Además de TEF que nos indican el grado de toxicidad de las PCDDs; se calcula la concentración de equivalente tóxico (TEQ), que se obtiene multiplicando la cantidad de PCDD por su TEF. En la Tabla 1 se muestran los valores de TEF para los 7 compuestos tóxicos (Rey, 2014).

Tabla 1. Valores del factor equivalencia toxica TEF y I-TEF para las PCDD.

PCDD	TEF	I-TEF
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
OCDD	0.0003	0.001

Fuente: Rey, 2014

Elaborado por: La autora

Es común encontrar en algunas publicaciones la concentración de las PCDDs en nanogramos de equivalentes tóxicos internacionales ng I-TEQ, esto es porque se utilizan para el cálculo los valores de I-TEF, cuando se expresa solo en ng es porque se está utilizando los valores del TEF establecidos por la OMS.

En China, las emisiones de PCDD/F se han restringido a 0.1 y 0.5 ng I-TEQ/m³ para incineradores municipales y médicos, respectivamente; la concentración está expresada en nanogramos de I-TEQ por m³ medidos en condiciones normales de presión y temperatura. La inyección de carbón activado, seguida del tratamiento en cámara de filtros se ha aplicado para eliminar PCDD/F, de compuestos del gas de combustión. Sin embargo, la adsorción simplemente transfiere PCDD/F de la fase de vapor al residuo sólido. Por lo tanto, existe la necesidad de técnicas de vanguardia que permitan su descomposición completa y directa durante el tratamiento de los gases de combustión (Ji, *et al.*, 2017). En España también se ha regulado como límite 0.1 ng I-TEQ/m³ referido al 10% de O₂ seco para las emisiones de PCDDs en hornos cementeros, que constituyen una gran fuente de contaminación (Ruíz, 2007).

Las PCDD/F se forman a través de rutas homogéneas y heterogéneas. La vía homogénea implica la reacción de precursores estructuralmente relacionados en fase gaseosa, a temperaturas entre 400 y 800 °C. Un gran número de compuestos puede servir como posibles precursores para la formación de PCDD/F, incluidos compuestos tan simples como el propeno y tan complejos como la permetrina; aunque los más importantes precursores directos son los compuestos aromáticos monocíclicos tales como los fenoles clorados y clorobenzenos; recientemente, las quinonas han atraído la atención por ser posibles precursores importantes. Las rutas heterogéneas implican dos vías, la primera es el llamado proceso de novo, que procede a través de la quema de una matriz carbonosa con oxidación

y cloración simultánea a temperaturas entre 200 y 400 °C en presencia de oxígeno. La segunda tiene lugar por acoplamiento catalítico asistido con precursores, en el mismo intervalo de temperatura (Altarawneh, *et al.*, 2009).

1.2. Procesos de hidrogenación

Cada reacción química tiene una energía de activación, que es la energía mínima que deben tener dos reactivos con el fin de reaccionar. Una energía muy elevada de activación puede hacer que sea muy difícil que una reacción ocurra, en estos casos los catalizadores se vuelven importantes. Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción sin que ella misma se consuma; los catalizadores disminuyen o aumentan la energía de activación requerida para una reacción, por ejemplo, proporcionando una superficie sobre la que puede tener lugar la reacción más fácilmente, debido a que este camino de reacción tiene una menor energía de activación.

En la hidrogenación, la energía de activación es muy alta y, por lo tanto, esta reacción no se lleva a cabo muy fácilmente sin el uso de condiciones especiales, tales como temperatura y presión muy altas. Sin embargo, si se añade una pequeña cantidad de un compuesto metálico a la mezcla de alqueno/hidrógeno, la reacción de hidrogenación se produce más fácilmente. Por ello, la hidrogenación catalítica es la adición de hidrógeno a un compuesto químico insaturado usando un catalizador metálico para acelerar la reacción.

1.3. Degradación de dioxinas

La detoxificación consiste en la eliminación de sustancias tóxicas presentes dentro de una mezcla o producto residual derivado de un proceso químico.

Se han desarrollado diferentes investigaciones para la degradación de dioxinas a escala de laboratorio. Los sistemas de agua supercrítica son capaces de oxidar las dioxinas en cenizas volátiles, pero necesitan altas condiciones de presión y temperatura. Los PCDD/F en solución o en partículas se pueden degradar bajo condiciones ambientales por radiación con luz UV, luz solar, rayos gamma o por fotocátalisis, pero para lograr altas conversiones se necesitan tiempos de radiación muy prolongados (Ukisu y Miyadera, 2004). También se ha empleado la degradación biológica con bacterias a temperatura ambiente. Sin embargo, se requieren largos períodos de tiempo para la degradación. La hidrodecloración de PCDD/F ya sea con reactivos químicos, con catalizadores o con ambos es un procedimiento efectivo

para degradar las cenizas volátiles producidas por incineraciones municipales (Ukisu y Miyadera, 2003).

La decloración catalítica de extractos de cenizas volátiles contaminadas con PCDD/F se plantea como una de las alternativas más viables con aplicaciones industriales, ya que en cenizas producidas por incineraciones de desechos municipales se han obtenido conversiones superiores al 90% con tiempos de reacción aproximados de dos horas a temperaturas cercanas a 50°C y presión atmosférica (Tundo, Perossa, Selva y Zinovyev 2001; Ukisu y Miyadera, 2002).

La degradación de PCDD/Fs es difícil debido a su estructura química estable, pero mediante el uso de una mezcla acuosa de hidróxido de calcio y azufre se logró una considerable destoxificación de dioxinas en cenizas volátiles provenientes de dos fuentes: desechos municipales y residuos industriales (Tabata, et al., 2013).

Liu *et al.* (2016) diseñaron un sistema de pirólisis continua (CPS) con dispositivos eficaces de control de la contaminación del aire (APCD), construido para remediar el suelo que contiene una alta concentración de PCDD/Fs. La torre de enfriamiento del sistema APCD puede capturar los contaminantes con puntos de ebullición altos de los gases de combustión y produce agua condensada con alta concentración de PCDD/F (16-44 ng I-TEQ/L), la cual requiere de un tratamiento adicional para eliminar los compuestos clorados. Sin embargo, se necesita una gran cantidad de carbón activado para lograr alta eficiencia de eliminación, y esto conduce a un alto costo; otra alternativa consiste en la implementación de la hidrodecloración catalítica con Pd/Al₂O₃ recomendable para tratar el agua condensada con PCDD/Fs.

La eficiencia de eliminación de masa de PCDD/F lograda es del 53% con un tiempo de operación de 180 min; al agregar 5% de un agente reductor (metanol), la eficiencia aumenta a 72%; y al emplear hidrodecloración catalítica con Pd/Al₂O₃ la eficiencia aumenta a 97% con el mismo tiempo de operación (Liu, *et al.*, 2016).

La decloración de 2,7-diclorodibenzo-p-dioxina (2,7-DCDD) y 1,2,6,7-tetraclorodibenzo-p-dioxina (1,2,6,7-TCDD) se llevó a cabo en una solución de NaOH en 2-propanol en presencia de catalizadores de metales nobles con soporte de carbono (Pd/C o Rh-Pt/C) a temperaturas entre 23 y 35 °C. En concentraciones iniciales de 140-240 µg/ml, 2,7-DCDD y 1,2,6,7-TCDD se convirtieron en un producto sin cloro, dibenzo-p-dioxina (DD), con un rendimiento del 60-80% (Ukisu y Miyadera, 2002).

PCDD/F (1,2,3,4-TCDD) recolectados de un incinerador comercial de desechos sólidos fueron declorados completamente con Pd/Al₂O₃ a 35 °C obteniendo un producto sin cloro,

dibenzo-p-dioxina (DD), en donde las concentraciones de las moléculas más tóxicas disminuyó casi a los límites detectables experimentalmente (Ukisu y Miyadera, 2004).

1.4. Nanotubos de Carbono

Los nanotubos son estructuras tubulares elaboradas de materiales como silicio o nitruro de boro, pero el término se aplica con mayor frecuencia a los tubos de carbono (Dresselhaus, Dresselhaus y Avouris, 2001). Los nanotubos de carbono NTCs presentan enlaces carbono-carbono con hibridación sp^2 , haciendo posible la formación de redes hexagonales de átomos de carbono curvadas y cerradas, que forman cilindros de tamaño nanométrico; el grafeno es considerado su componente estructural básico como se puede observar en la Figura 2 (Dekker, 1999).

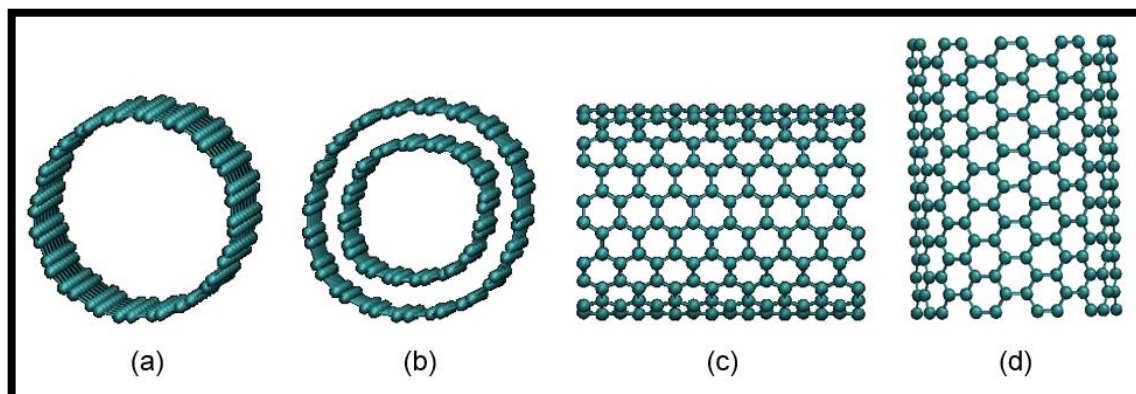


Figura 2: NTCs (a) de pared simple; (b) de pared doble; (c) vista longitudinal; (d) vista perpendicular.

Fuente y elaboración: La autora.

Los NTCs de una sola pared tienen un diámetro de cerca de 1 nanómetro, y pueden tener una longitud de decenas de micrómetros, y cada extremo del nanotubo es cerrado con la mitad de una molécula tipo fullereno (Hernández, Holguín, Baquero y Gómez-Baquero, 2004). También existen los nanotubos de pared múltiple o múltiple capa (MWNT por sus siglas en inglés), cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos incluidos unos dentro de otros, de diámetros crecientes desde el centro a la periferia. Los NTCs de doble pared forman una clase especial de nanotubos, ya que su morfología y propiedades son similares a las de NTCs, pero su reactividad hacia compuestos químicos mejora significativamente (Desselhaus *et al.*, 2001); se caracterizan por ser estructuras ligeras, huecas y porosas, con alta resistencia mecánica, elevada conductividad térmica y eléctrica. Los nanotubos suelen presentar una elevada relación longitud/radio, ya que el

radio suele ser inferior a un par de nanómetros y, sin embargo, la longitud puede llegar a ser incluso de 105 nm (Castañeda, 2017).

Según la forma en que se enrollen, se pueden distinguir tres tipos de NTCs, zigzag, *armchair* y quiral (observar la Figura 3). Estas conformaciones tienen efecto en sus propiedades de conductividad, el tipo *armchair* es de carácter metálico, los zigzag y quirales son semiconductores (Castañeda, 2017).

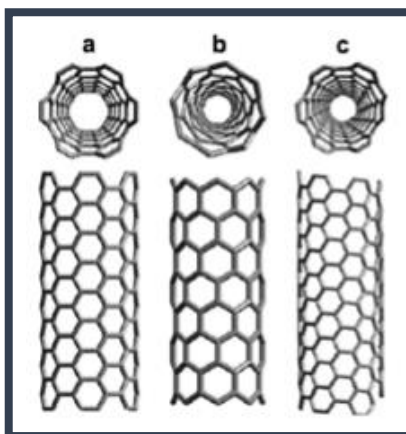


Figura 3: Tipos de NTCs en función del método de enrollamiento, a) *armchair*, b) zigzag, y c) quiral.

Fuente y elaboración: Castañeda, 2017.

Los NTCs poseen una elevada área superficial, su estructura porosa y en capas es ideal para almacenar diversos elementos y sustancias químicas; debido a su alta capacidad de absorción los nanotubos son potencialmente útiles para el cuidado del ambiente como absorbentes de sustancias tóxicas; por ejemplo, para la remoción de iones tóxicos de las aguas residuales de procesos industriales (Rao, Lu, y Su, 2007).

La adsorción de 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) en nanotubos de nitruro de boro (BNNT) dopados con Ni ha sido investigada con cálculos DFT. Los BNNT dopados con Ni presentan reactividades mucho más altas hacia la adsorción de la TCDD y mejoran notablemente sus propiedades electrónicas. El dopaje de Ni introduce estados electrónicos locales dentro de la brecha de energía o *band gap* del BNNT e induce magnetismo en los sistemas dopados. Los BNNT de baja dimensión y alta relación superficie-volumen se proponen como uno de los materiales prometedores para la adsorción de PCDD/Fs (Wang, Zhang y Liu, 2017).

Zhou *et al.* (2015) realizaron una comparación de la capacidad de adsorción de dioxinas (PCDDs y PCDFs, utilizando nanotubos de carbono de pared múltiple o múltiple capa (MWNT) y carbón activado; los MWNT a pesar de tener una menor superficie BET,

demostraron una eficiencia mayor de adsorción consiguiendo la eliminación de un 87% de especies, mientras que utilizando dos muestras de carbón activado se obtuvieron valores de 70% y 54%, respectivamente, esto probablemente debido a los diferentes mecanismos de adsorción.

1.5. Química teórica y química computacional

La Química teórica es una disciplina que abarca el estudio de la estructura electrónica, la dinámica y la mecánica estadística, y se clasifica en las siguientes ramas de estudio específico (Szabo y Ostlund, 1996):

- Química cuántica.
- Química computacional.
- Cinética química.
- Química matemática.

La Química computacional se encarga de la creación y utilización de programas informáticos que se usan para estudiar las propiedades de las moléculas, empleando una aproximación como Hartree Fock, el DFT o el método semiempírico MP3, que permiten estudiar la materia en diferentes escalas de espacio y tiempo, y resolviendo ecuaciones matemáticas para calcular propiedades de sistemas atómicos y moleculares. Dado que la Química computacional es útil en la comprensión de sistemas químicos, es utilizada como herramienta de aprendizaje y de respaldo en investigaciones experimentales (Valles-Sánchez, Rosales-Marines, Serrato-Villegas y Farías-Cepeda, 2014; Vela, 2016).

La Química computacional permite predecir fenómenos químicos no observados experimentalmente, orientando el diseño de nueva actividad experimental o sustituyendo la ausencia de otro conocimiento empírico en problemas donde el diseño tiene asociado un alto costo económico y/o la operación de proceso resulta impracticable en las condiciones actuales. En la química teórica, investigadores químicos, físicos, matemáticos e informáticos desarrollan modelos, algoritmos y software para predecir propiedades atómicas y moleculares para encontrar mecanismos de reacciones químicas (Cramer, 2004).

1.5.1. Química cuántica.

La mecánica clásica describe correctamente el comportamiento de sistemas macroscópicos, no así el comportamiento de sistemas pequeños. El comportamiento de los electrones y

núcleo de los átomos y moléculas, es explicado con mayor aproximación con métodos de la mecánica cuántica. La aplicación de la mecánica cuántica a los problemas de la química constituye la química cuántica (Levine, 2001).

Se utiliza la mecánica cuántica para calcular propiedades termodinámicas de los gases, para interpretar los espectros moleculares, lo que permite asociar los datos experimentales con las propiedades moleculares; calcular propiedades de los estados de transición de reacciones; comprender fuerzas intermoleculares y estudiar el enlace en los sólidos. Los métodos denominados *ab-initio* y semi-empíricos, que están basados en la ecuación de Schrödinger, se emplean para describir diversos sistemas (Levine, 2001).

1.6. Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger describe la evolución temporal de una partícula subatómica de naturaleza ondulatoria y no relativista. En la ecuación 1 se describe la forma general de la ecuación dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

Donde i es la unidad imaginaria, $\hbar$ es la constante de Planck reducida o constante de Dirac, $\partial/\partial t$ es la derivada parcial con respecto al tiempo t , la letra griega psi Ψ representa la función de onda del sistema cuántico, y $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano (el cual caracteriza la energía total de cualquier función de onda dada y tiene diferentes formas que dependen del sistema) (Griffiths, 2004).

Una expresión más común es la ecuación de Schrödinger para una partícula simple moviéndose en un campo eléctrico:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

Donde μ es la masa reducida de la partícula, V es su energía potencial, ∇^2 es el Laplaciano (un operador diferencial), y Ψ es la función de onda (en este contexto, se la denomina “función de onda posición-espacio”). Es decir, significa que la energía total es igual a la energía cinética más la energía potencial (Griffiths, 2004).

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo predice que las funciones de onda pueden tener la forma de ondas estacionarias:

$$E\Psi = \hat{H}\Psi \quad (3)$$

Cuando el operador Hamiltoniano actúa sobre cierta función de onda Ψ , y el resultado es proporcional a la misma función de onda Ψ , entonces Ψ es un estado estacionario, y la constante de proporcionalidad, E , es la energía del estado Ψ (Griffiths, 2004).

Los métodos que permiten aproximarse a la solución de la ecuación de Schrödinger están basados en la función de onda y en la densidad electrónica.

1.7. Métodos de función de onda

En mecánica cuántica, una función de onda es una representación del estado físico de un sistema de partículas. La ecuación de Schrödinger proporciona una ecuación determinista para explicar la evolución temporal de la función de onda y del estado físico del sistema. El método basado en la función de onda más utilizado es el de Hartree Fock (Szabo y Ostlund, 1996).

1.7.1. Método de Hartree-Fock.

En 1829 Hartree introdujo el método del campo autoconsistente (SCF) para resolver la ecuación de Schrödinger, al cual llegó por medio de argumentos físicos basados en el modelo atómico de Bohr; y en 1930 Fock y Slater indicaron que se deben tomar en cuenta una combinación lineal antisimétrica de productos espín-orbitales, a lo que denominaron método Hartree-Fock (HF) (Szabo y Ostlund, 1996).

El método de HF se fundamenta en ecuaciones basadas en orbitales de una partícula, son más accesibles computacionalmente que los métodos basados en funciones de onda de muchas partículas. La aproximación de HF (orbitales moleculares) es de enorme utilidad conceptual para los físicos, ya que este esquema de cálculo es un procedimiento iterativo para encontrar la mejor solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para moléculas aisladas, tanto en estados fundamentales como excitados (Szabo y Ostlund, 1996; Jensen, 2007).

Las ecuaciones de Roothaan son una representación de la ecuación de Hartree-Fock en un conjunto de bases no ortonormales que pueden ser de tipo gaussiano o tipo Slater. Se aplican a moléculas o átomos de capa cerrada donde todos los orbitales moleculares o atómicos, están doblemente ocupados. En contraste con las ecuaciones de Hartree-Fock, que son ecuaciones integro-diferenciales, las ecuaciones de Roothaan-Hall tienen una forma de matriz, por lo tanto, se pueden resolver usando técnicas estándar (Jensen, 2007).

1.8. Densidad electrónica

En vez de intentar conocer la función de onda de un sistema, y a partir de ella obtener toda la información posible sobre su estructura, ya desde los comienzos de la Química Cuántica se pensó en utilizar la densidad electrónica, la cual se puede detectar experimentalmente, para con ella obtener esa información estructural del sistema, con la ventaja de que la densidad depende únicamente de las tres coordenadas del espacio, mientras que la función de onda depende de las coordenadas de cada una de las n partículas que componen un sistema (Jensen, 2007).

1.9. Teoría del funcional de la densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde la energía es un funcional de la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de estructura electrónica de la materia, tanto en física de la materia condensada como en química cuántica (Dreizler y Gross, 1990).

En las últimas décadas, se ha generalizado la utilización de los métodos basados en la DFT, fundamentada en los teoremas de Hohenber-Kohn y desarrollada a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham. El primer teorema expone que la energía molecular de un estado fundamental no degenerado, la función de onda y otras propiedades electrónicas pueden establecerse como un funcional de la densidad electrónica. El segundo teorema manifiesta que la densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculado de forma exacta (Andrés y Bertrán, 2000).

Kohn y Sham presentan una forma de aproximar al funcional universal recurriendo a un sistema constituido por electrones no interactuantes, esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema; con este punto de partida, la energía cinética de todo el sistema corresponde a la suma de los valores de las energías cinéticas individuales (Jensen, 2007).

El método de Kohn-Sham, plantea el problema de N partículas interactuantes entre ellas, y confinadas en un cierto potencial externo que se redefine en términos de un sistema artificial donde las partículas no interactúan pero se mueven bajo la acción de un distinto potencial efectivo. Aunque las ecuaciones de Kohn-Sham son similares a las del método de Hartree-

Fock y se resuelven también como éstas de manera iterativa y autoconsistente, el significado físico de ambos métodos es diferente ya que tienen asociados potenciales efectivos diferentes (Jensen, 2007).

La principal ventaja de la DFT es que sus ecuaciones son mucho más fáciles de resolver que las ecuaciones de muchos cuerpos de la mecánica cuántica u otras aproximaciones, por lo que permiten tratar sistemas más grandes y calcular más propiedades; por lo general es posible llegar a hacer simulaciones con unos pocos miles de átomos (Dreizler y Gross, 1990).

Existen varios programas informáticos o códigos computacionales como VASP® y Gaussian®, que utilizan la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para calcular propiedades de sistemas electrónicos como moléculas, sólidos o cúmulos de átomos.

1.9.1. Aproximación local de la densidad (LDA).

Consiste en suponer que en cada punto la energía de intercambio y correlación depende solo de la densidad de ese punto. Este valor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad. Esto se describe a través de la ecuación 4:

$$\varepsilon_{xc} [\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho] dr \quad (4)$$

Donde ε_{xc} es la energía de intercambio más la correlación de cada electrón en un gas de electrones homogéneos con densidad electrónica ρ . Esta aproximación ε_{xc} se suele escribir como la suma de la energía de correlación y la de intercambio, permitiendo que se las pueda tratar por separado:

$$\varepsilon_{xc} [\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (5)$$

Con la aproximación LDA se obtienen resultados bastantes precisos en sistemas en los que la densidad se mantiene aproximadamente constante (Andrés y Bertrán, 2000).

1.9.2. Aproximación del gradiente generalizado (GGA).

En la aproximación local, la energía y otras propiedades dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto y aunque sus resultados son buenos no son adecuados para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones termoquímicas confiables. La GGA considera un gradiente de la densidad para describir la

energía de intercambio y de correlación, por lo que toman los valores de densidad en cada punto y su variación. La energía se representa en la ecuación 6:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (6)$$

Los resultados dados por la GGA son mejores que los de la LDA en propiedades como geometría molecular y energías del estado fundamental. Existen varios funcionales basados en esta aproximación, entre los que tenemos el PW91 propuesto por Perdew y Wang; el LYP propuesto por Lee, Yang y Parr (Andrés y Bertrán, 2000).

1.9.3. Funcionales híbridos.

Los funcionales híbridos combinan funcionales de intercambio y correlación propuestos por separado por Hartree-Fock, LDA y GGA. Cualquier funcional de intercambio puede combinarse con cualquier funcional de correlación. Dentro de esta definición, se pueden mencionar los funcionales B3PW91, B3LYP, B1B95, B1B96, K2-BVWN (Levine, 2001).

Para la descripción simplificada de sistemas complejos existen varias aproximaciones, cada una de ellas es efectiva de acuerdo a las características de los sistemas y las necesidades de los cálculos a realizarse, otra forma representar estos sistemas son los pseudopotenciales.

Actualmente, hay otros tipos de funcionales, como los meta-GGA y aquellos que incluyen el parámetro “U”. En todo caso, para elegir un funcional, es necesario realizar algunas pruebas y comparaciones, de manera que los resultados obtenidos sean fiables.

1.9.4. Pseudopotenciales.

Los pseudopotenciales son una aproximación simplificada del potencial efectivo de los electrones en un sistema complejo. Para estudiar un sistema se deben representar tanto los electrones de valencia como los electrones internos, y la descripción matemática de estos últimos es más complicada, esto se resuelve con la inclusión de pseudopotenciales o potenciales efectivos de electrones internos (Villa, 2017).

Estos pseudopotenciales consisten en reemplazar los electrones internos por una carga nuclear efectiva y una función de la energía potencial, minimizando el costo computacional y el número de electrones a representar con funciones básicas. Existen los pseudopotenciales conservadores de la norma, los ultrasuaves y el proyector de ondas planas (PAW). El PAW

combina diferentes funciones de onda de cada zona del átomo, zona de valencia y zona del núcleo y los electrones cercanos o *core*, y se ajusta hasta que la función de onda de ambas regiones coincidan (Villa, 2017).

2. METODOLOGÍA

2.1. Programas computacionales

2.1.1. Vienna Ab-initio Simulation Package.

El Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), es un programa informático de química cuántica para modelar materiales a escala atómica y que permite realizar cálculos de estructura electrónica y dinámica molecular cuántica mecánica, usando los pseudopotenciales de Vanderbilt. La metodología básica es la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), pero también permite el uso de correcciones post-DFT tales como el uso de funcionales híbridos que combinan DFT y Hartree-Fock. VASP calcula una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham o dentro de la aproximación de Hartree-Fock (HF), por medio de las ecuaciones de Roothaan (Hafner, 2008).

Además, los métodos de funciones de Green y la teoría de perturbación de muchos cuerpos están disponibles en VASP. Para realizar los modelos para cada cálculo con VASP se requiere de un programa visualizador, los que se usaron para este trabajo fueron el *Materials Studio* y el VMD (Computational Materials Physics, 2009).

2.1.2. Visual Molecular Dynamics.

Visual Molecular Dynamics (VMD) es un programa diseñado para el modelado, visualización y análisis de estructuras y sistemas biológicos como proteínas, ácidos nucleicos, ensamblajes de bicapa lipídica, y también se puede usar para estudiar moléculas más fundamentales; se puede utilizar además para animar y analizar la trayectoria de una simulación de dinámica molecular.

En particular, VMD puede actuar como una interfaz gráfica para un programa externo al mostrar y animar una molécula sometida a simulación en una computadora remota. VMD fue principalmente desarrollado como una herramienta para ver y analizar los resultados de las simulaciones de dinámica molecular, pero también incluye herramientas para trabajar con datos de volumen, secuencias y objetos gráficos arbitrarios como conos, cilindros o esferas (*Theoretical and Computational Biophysics Group*, 2008).

2.1.3. Materials studio.

Es una herramienta informática útil para construir el modelo de estructuras de diferentes clases, ya que contiene una librería amplia, con propiedades geométricas de varios compuestos.

2.1.4. Parámetros computacionales.

Los cálculos se ejecutaron en el paquete computacional de VASP versión 5.3.3 para la optimización de la geometría de los sistemas. VASP requiere del uso de cuatro archivos de entrada para su funcionamiento KPOINTS, POTCAR, POSCAR e INCAR, en las referencias bibliográficas se encuentra citado el manual VASP donde se puede conocer de forma más detallada cada uno de los ficheros de entrada y de salida del programa (Kresse, Marsman y Furthmüller, 2016).

El archivo KPOINTS aporta con los datos del espacio recíproco, que esta descrito por los vectores de onda k o puntos k . Las energías de los estados electrónicos para sistemas periódicos se pueden calcular en función de los vectores de onda k , la unidad mínima de un red periódica es la celda unitaria, el estudio de la celda unitaria en el espacio recíproco es equivalente a la primera zona de Brillouin (Kittel, 2003). En los sistemas estudiados se ha establecido solo 1 punto k y sus coordenadas se encuentran en el origen (0x0x0), dado que los sistemas creados son extremadamente grandes, la celda unitaria mide 26.6x21.7x19.5 Å.

Otro archivo que se debe crear es el POTCAR que es donde se describe la naturaleza del sistema, se utilizó el funcional PW-91 para la determinación de la energía de intercambio y correlación dentro de la aproximación del gradiente generalizado GGA. Para los sistemas de estudio se trabajó con 4 clases de átomos, para lo cual se unió el archivo POTCAR de cada átomo y se creó un solo archivo con la información de los cuatro, estableciendo la secuencia (Cl – O – H – C) que se debe considerar en el archivo POSCAR.

En el archivo POSCAR se describe la geometría inicial del sistema, contiene información como los vectores que forman la celda unitaria, el número de cada clase de átomos tomando en consideración el orden con el cual se construyó el archivo POTCAR. Para el cálculo de frecuencias de las moléculas de PCDDs resultantes, se debe indicar los átomos que se dejarán libres para considerar la vibración.

El archivo INCAR es donde se encuentran los parámetros con los que se van a realizar los cálculos, cuenta con un gran número de comandos que permiten establecer la optimización

electrónica, optimización iónica, densidad de estados del sistema, entre otros. Se utilizaron los siguientes comandos:

- ENCUT (límite de energía de las ondas planas que se usaron): 415 eV
- EDIFF (límite de la optimización electrónica): 0.1E-0.6
- EDIFFG (límite de la optimización iónica): -0.1E-0.1
- IBRION (método de optimización iónica): en este caso el método utilizado fue gradiente conjugado
- ISMEAR (método de llenado de orbitales): se utilizó el Gaussiano
- SIGMA (ensanchamiento de orbitales): 0.1eV
- POTIM (intervalo para el movimiento iónico): 0.1.

2.2. Modelos utilizados

En el presente trabajo se ha utilizado un modelo semejante al *slab*, se han construido sistemas para la decoloración de PCDDs formados por un nanotubo de carbono simple NTC o doble DNTC, una molécula de PCDD y dos átomos de hidrógeno, integrando un sistema periódico donde se lleva a cabo la hidrogenación de la PCDD y la formación de una molécula de ácido clorhídrico.

El átomo de hidrógeno, al tener un solo electrón buscará adquirir otro para formar una estructura electrónica estable, siendo así más reactivo que el hidrógeno molecular (Burns, 2011), por tal motivo en el desarrollo de los cálculos, fue necesario trabajar directamente con hidrógeno atómico, por ser la hidrogenación la reacción de interés y no el rompimiento de la molécula de hidrógeno.

La construcción del NTC y el DNTC, las moléculas de PCDD y los hidrógenos atómicos se realizaron utilizando la librería del programa informático *Materials Studio* 4.4. Se crearon sistemas con 344 y 600 átomos cada uno con átomos de cloro, oxígeno, hidrógeno y carbono. Los cálculos se realizaron mediante el paquete informático VASP 5.3.3 y la interacción de los átomos durante los cálculos se visualiza en el programa VMD 1.9.1.

2.3. Sistemas creados

Se utilizaron códigos para identificar cada sistema creado, además se abrevió el nombre de las PCDDs para simplificar su escritura, en la Tabla 2 se indican las abreviaturas utilizadas

en este estudio para referirse tanto a las PCDDs como a los sistemas conformados por la PCDD y el nanotubo correspondiente.

Tabla 2. Clave de los nombres de las PCDDs.

CLAVE	NOMBRE DE LA PCDD
TrCDD	2,3,7-TrCDD
TCDD	2,3,7,8-TCDD
T ₁ CDD	1,3,7,8-TCDD
PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD
Pe ₄ CDD	1,2,4,7,8-PeCDD
Hx ₄ CDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD
Hx ₆ CDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD
Hx ₇ CDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD
HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
OCDD	OCDD

Fuente y elaboración: La autora.

En la Figura 4 se ilustra uno de los sistemas creados antes de la optimización y en la Tabla 3 se describen los códigos de cada sistema.

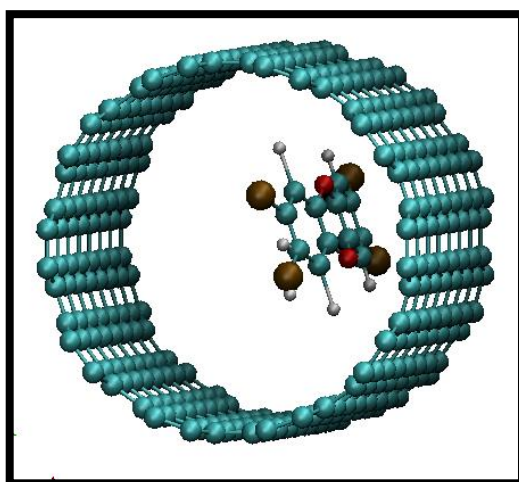


Figura 4: Sistema NT-T-H-H.

Fuente y elaboración: La autora.

Tabla 3. Clave de los sistemas formados por cada PCDD y el nanotubo de carbono.

CLAVE	SISTEMAS
NT-T-H-H	NTC simple + TCDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
NT-Pe-H-H	NTC simple + PeCDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
NT-Hx₄-H-H	NTC simple + Hx4CDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
NT-Hx₆-H-H	NTC simple + Hx6CDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
NT-Hx₇-H-H	NTC simple + Hx7CDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
NT-Hp-H-H	NTC simple + HpCDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
NT-O-H-H	NTC simple + OCDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
DNT-T-H-H	NTC doble + TCDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
DNT-Pe-H-H	NTC doble + PeCDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
DNT-Hx₄-H-H	NTC doble + Hx4CDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
DNT-Hx₆-H-H	NTC doble + Hx6CDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
DNT-Hx₇-H-H	NTC doble + Hx7CDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
DNT-Hp-H-H	NTC doble + HpCDD + 2 átomos de hidrógeno atómico
DNT-O-H-H	NTC doble + OCDD + 2 átomos de hidrógeno atómico

Fuente y elaboración: La autora.

Para llegar a la construcción de estos sistema y la realización de los cálculos de optimización geométrica se realizaron pruebas y ajustes, el tiempo necesario para los cálculos es un factor importante que debe ser considerado, ya que cada sistema necesita al menos dos cálculos continuos para determinar una geometría idónea.

Para calcular la energía de reacción (E_{rxn}) se utilizó la ecuación 7.

$$E_{rxn} = E_{NTC/PCDD/H-H} - (E_{NTC} + E_{PCDD} + E_{H-H}) \quad (7)$$

Donde E_{rxn} es la energía de reacción de la molécula de PCDD y los átomos de hidrógeno en el nanotubo de carbono. E_{NTC} es energía del NTC vacío, E_{PCDD} es la energía de la molécula de PCDD correspondiente, y E_{H-H} es la energía de los átomos de hidrógeno, de la misma forma se determinó la E_{rxn} para los sistemas con doble NTC (Zhou, Cao, Wei, Zhang y Chen, 2011).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Generalidades

Como ya se ha indicado anteriormente, diversos procesos industriales producen de forma colateral PCDD y son liberadas al medio ambiente, estas sustancias tóxicas son bioacumulables, se alojan en el suelo, en aguas marinas o ríos y en tejidos, pueden ser ingeridos por animales e incorporarse peligrosamente a la dieta de las personas convirtiéndose en un riesgo para su salud, además que representan un factor importante de contaminación.

El objetivo principal de este estudio computacional es la degradación de las PCDD, el cual se enfocó en 7 especies de PCDD que son tóxicas, según la evaluación realizada por la OMS y por la Organización del Tratado del Atlántico Norte (obsérvese la tabla 1), hasta obtener a PCDDs que no se consideren tóxicas. En la Figura 5 se presenta un diagrama donde se indica la degradación de las PCDDs en los sistemas creados. Se estudió la hidrodecloración exhaustiva desde la OCDD, pasando por todas las posibles rutas hasta llegar a Pe₄CDD, T₁CDD y TrCDD que son no tóxicas, cada PCDD resultante se forma acompañada de una molécula de HCl.

Se han publicado diversas investigaciones para la degradación de las dioxinas, de las cuales los estudios computacionales se han enfocado en la adsorción de las dioxinas, creando sistemas con superficies perfectas y defectuosas, superficies puras y dopadas, en láminas de grafeno o NTCs. A la fecha, en las principales bases de datos bibliográficas no se cuenta con otros estudios computacionales sobre la decloración de las PCDD en NTCs.

Kang (2005) realizó un estudio sobre la adsorción de PCDD en grafeno y NTC que utilizaban catalizadores metálicos (litio, calcio, hierro), los sistemas planteados en la investigación de Kang y el presente proyecto no tienen la misma finalidad. Cabe mencionar que las reacciones desarrolladas con litio, con características estructurales similares al hidrógeno, ocurren de forma espontánea con una E_{ads} del sistema NTC – PCDD – 2 Li de -3.34 eV, valor similar los obtenidos en este estudio (Kang, 2005).

Como se comentó con anterioridad, para la hidrogenación de las PCDDs se modelaron sistemas donde se utilizó hidrógeno atómico y no molecular, debido a que el hidrógeno molecular no se activó al ser probado en el sistema NT-Hx₄-H₂, al final de la reacción se obtuvieron las mismas moléculas de Hx₄ y H₂ con una energía de reacción de -4.6 eV. A continuación se presentan los resultados obtenidos en este estudio.

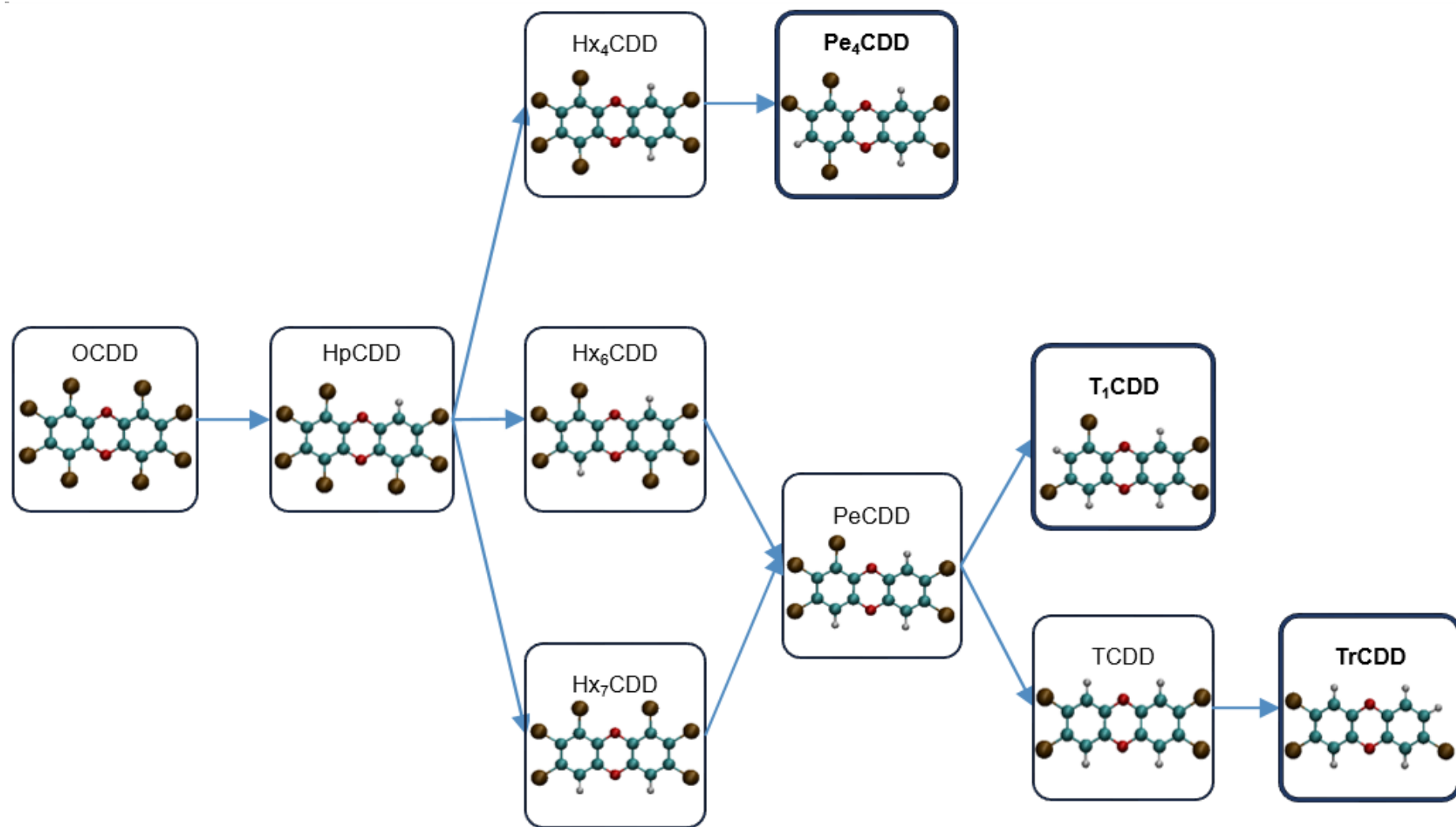


Figura 5: Esquema de degradación de PCDD.

Fuente y elaboración: La autora

3.2. Sistemas con nanotubos de carbono simple

Se modelaron sistemas cuya reacción ocurre dentro y fuera de los NTCs. La energía de reacción calculada para estos sistemas no tienen una diferencia significativa, por ejemplo las energías de reacción calculadas de NT-Hx4-H-H son -5.65 eV y -5.66 eV dentro y fuera del NTC, respectivamente; por lo que, a continuación solo se describen los sistemas cuya reacción se producen dentro de los NTCs.

La energía de reacción (E_{rxn}) calculada (valores entre -5.6 eV y -5.7 eV) indica que las reacciones se pueden realizar de forma espontánea porque son exotérmicas, debido a que los valores son menores a cero (Izackmehri, *et al.*, 2016). La E_{rxn} se calcula utilizando la ecuación 7, por ejemplo, para el sistema NT-O-H-H, la E_{rxn} es igual a:

$$E_{rxn} = -3082.8 - [-2937.6 + (-137.4) + (-2.2)] = -5.6 \text{ eV}$$

En la Tabla 4 se muestra la energía de reacción calculada de los sistemas de NTC simples con las moléculas de PCDD y 2 átomos de hidrógeno en el interior; y las distancias entre los dos productos de la reacción: las moléculas de la PCDD y del HCl.

Tabla 4: Energía de adsorción de los sistemas con NTC simples y distancia de las moléculas resultantes.

Sistemas	Moléculas formadas	$d_{\text{PCDD-HCl}} (\text{\AA})$	$E_{rxn} (\text{eV})$
NT-O-H-H	HpCDD + HCl	3.71	-5.6
NT-Hp-H-H	Hx ₄ CDD + HCl	3.90	-5.6
NT-Hp-H-H	Hx ₆ CDD + HCl	3.74	-5.7
NT-Hp-H-H	Hx ₇ CDD + HCl	4.04	-5.7
NT-Hx ₄ -H-H	Pe ₄ CDD + HCl	3.89	-5.7
NT-Hx ₆ -H-H	PeCDD + HCl	3.76	-5.7
NT-Hx ₇ -H-H	PeCDD + HCl	3.69	-5.6
NT-Pe-H-H	T ₁ CDD + HCl	3.97	-5.7
NT-Pe-H-H	TCDD + HCl	3.97	-5.6
NT-T-H-H	TrCDD + HCl	4.18	-5.6

Fuente y elaboración: La autora.

La distancia de los enlaces Cl-C dentro de una molécula de PCDD es de 1.71 Å. Posterior a la reacción, el producto obtenido tras el rompimiento de un enlace Cl-C se forma una nueva PCDD y una molécula de ácido clorhídrico, la distancia final entre el átomo de cloro que reacciona y el átomo de carbono al cual estaba enlazado va desde 3.69 Å hasta 4.18 Å, en

los diferentes sistemas estudiados, que corresponde a la distancia que hay entre estas dos moléculas, y por su valor, se considera que ya no hay interacción entre el átomo de cloro y la molécula original.

La interacción de los sistemas se pueden observar paso a paso en el visualizador VMD, desde la separación del cloro de la PCDD hasta la hidrogenación de la dioxina y la formación de la molécula de HCl. A continuación se ilustra gráficamente el resultado de la eliminación de cloro de las PCDD de cada sistema.

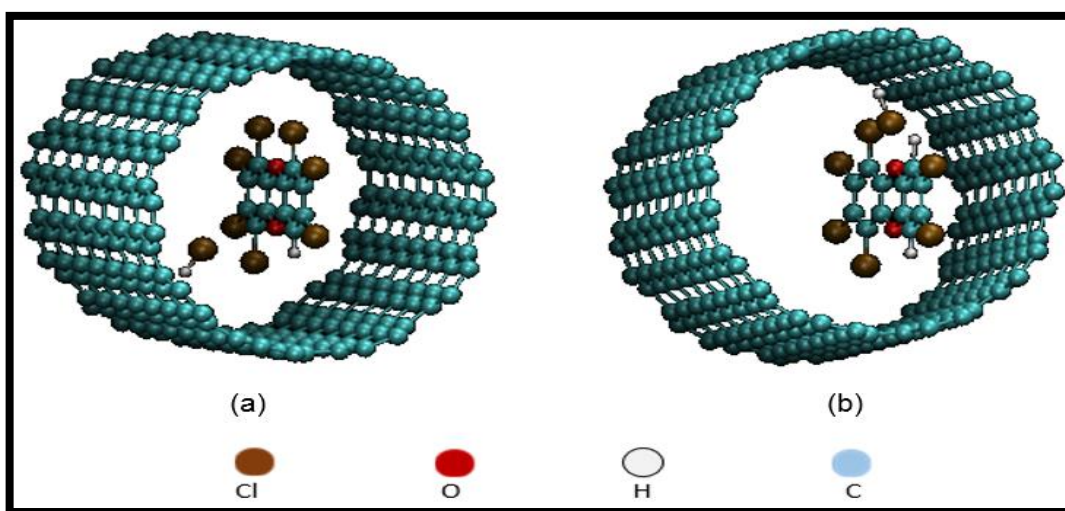


Figura 6: Productos obtenidos de la degradación de (a) OCDD a HpCDD y HCl, (b) HpCDD a Hx₄CDD y HCl.

Fuente y elaboración: La autora.

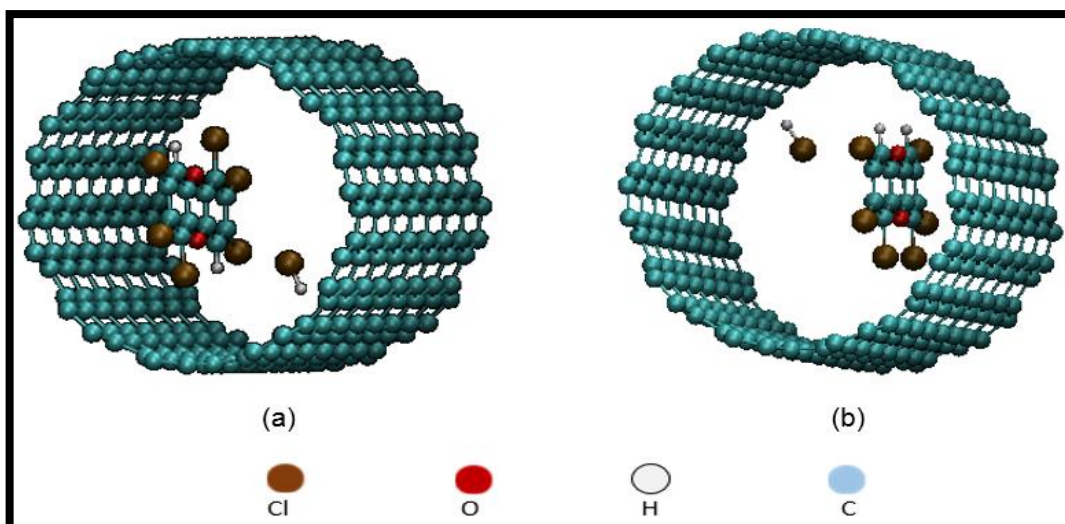


Figura 7: Productos obtenidos de la degradación de (a) HpCDD a Hx₆CDD y HCl, (b) HpCDD a Hx₇CDD y HCl.

Fuente y elaboración: La autora.

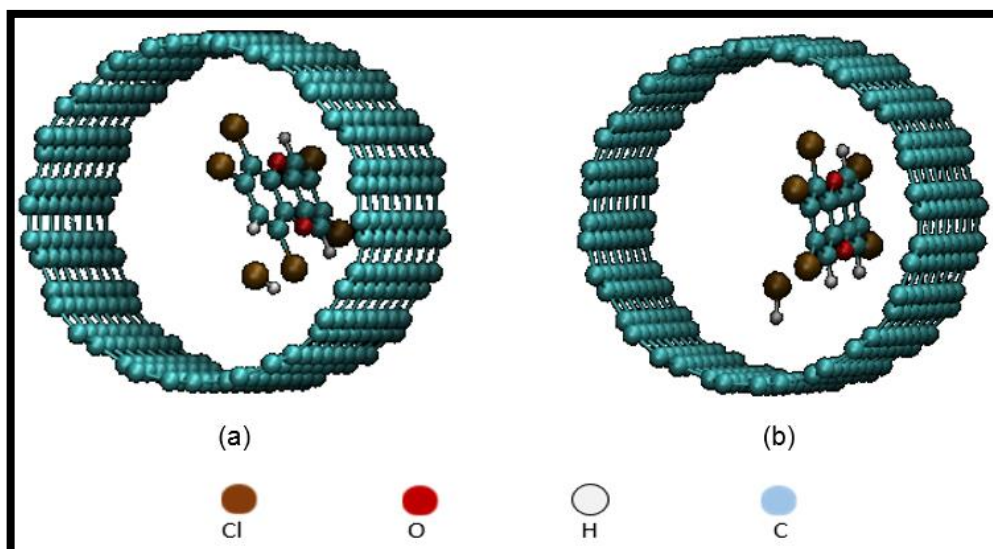


Figura 8: Productos obtenidos de la degradación de (a) Hx₄CDD a Pe₄CDD y HCl, (b) Hx₆CDD a PeCDD y HCl.

Fuente y elaboración: La autora.

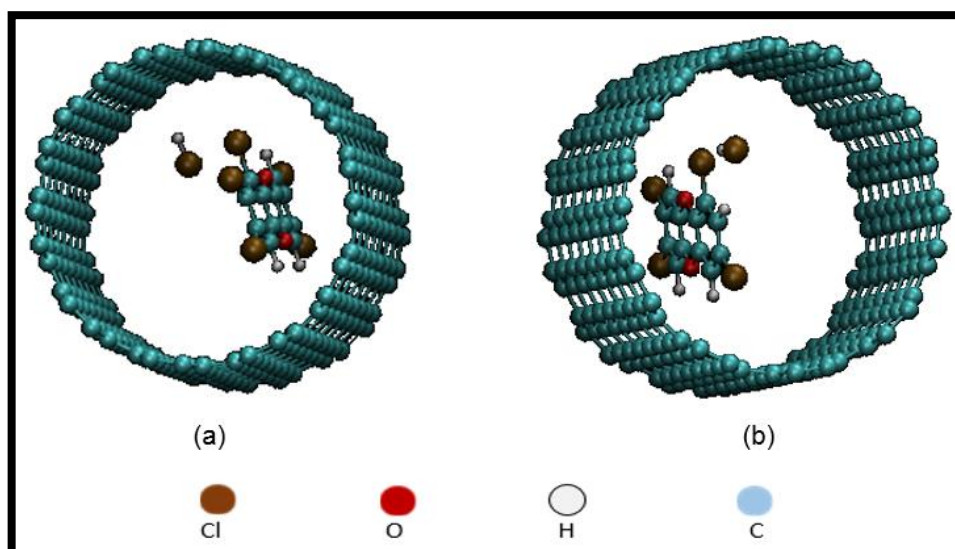


Figura 9: Productos obtenidos de la degradación de (a) Hx₇CDD a PeCDD y HCl, (b) PeCDD a T₁CDD y HCl.

Fuente y elaboración: La autora.

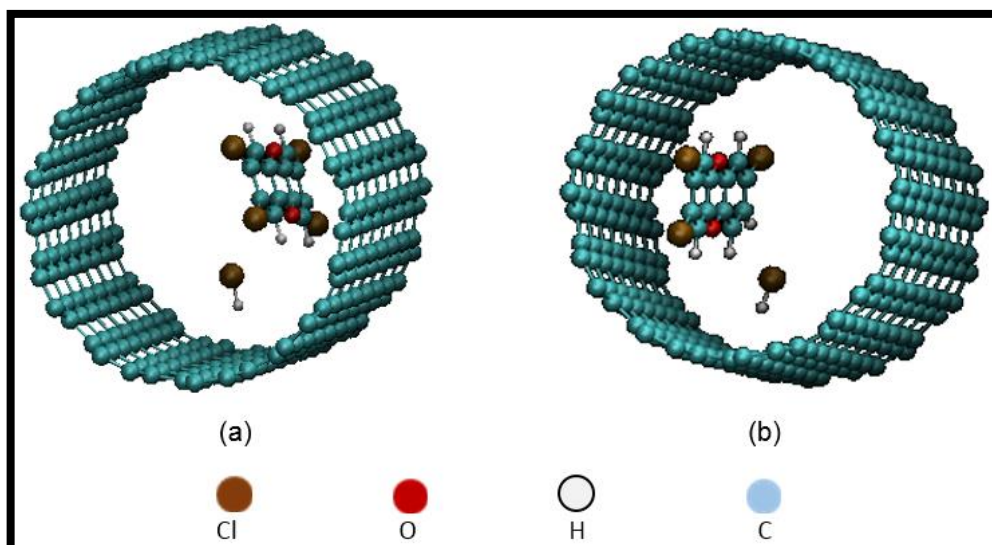


Figura 10: Productos obtenidos de la degradación de (a) PeCDD a TCDD y HCl, (b) TCDD a TrCDD y HCl.

Fuente y elaboración: La autora.

3.3. Sistemas con dobles nanotubos de carbono

Los NTCs dobles modelados en el presente estudio tienen un diámetro interno de 9.74 Å, menor que el diámetro del NTC simple (13.75 Å), esta característica fue un impedimento para que se puedan desarrollar sistemas en el interior del NTC doble porque al momento de la interacción la dioxina y los átomos de hidrógeno reaccionan con los átomos de carbono del nanotubo interno y tienden a deformarse, por esto en los sistemas creados con NTCs dobles se modeló la reacción sólo en el exterior de estos.

La energía de reacción (E_{rxn}) calculada (valores entre -5.1 eV y -5.2 eV) es mayor a la requerida en los sistemas de NTC simples, pero también son menores a cero, lo que indica que las reacciones se pueden realizar de forma espontánea porque son exotérmicas (Izakhmehri, *et al.*, 2016). La E_{rxn} se calcula utilizando la ecuación 7. A continuación se presentan en la Tabla 5 las energías de reacción (E_{rxn}) de los sistemas con NTC doble y las distancias entre las moléculas PCDDs y HCl formadas.

Tabla 5: Energía de adsorción de los sistemas con NTC dobles y distancia de las moléculas resultantes.

Sistemas	Moléculas formadas	$d_{\text{PCDD-HCl}} (\text{\AA})$	$E_{\text{rxn}} (\text{eV})$
NT-O-H-H	HpCDD + HCl	3.27	-5.2
NT-Hp-H-H	Hx ₄ CDD + HCl	3.99	-5.2
NT-Hp-H-H	Hx ₆ CDD + HCl	4.08	-5.2
NT-Hp-H-H	Hx ₇ CDD + HCl	4.07	-5.2
NT-Hx ₄ -H-H	Pe ₄ CDD + HCl	3.97	-5.2
NT-Hx ₆ -H-H	PeCDD + HCl	4.03	-5.2
NT-Hx ₇ -H-H	PeCDD + HCl	4.01	-5.2
NT-Pe-H-H	T ₁ CDD + HCl	3.98	-5.1
NT-Pe-H-H	TCDD + HCl	4.04	-5.2
NT-T-H-H	TrCDD + HCl	4.22	-5.1

Fuente y elaboración: La autora.

Al final de la reacción, tras el rompimiento de un enlace Cl-C, la distancia final entre el átomo de cloro que reacciona y el átomo de carbono al cual estaba enlazado va desde 3.27 Å hasta 4.22 Å en los diferentes sistemas, por lo que se considera que ya no hay interacción entre el átomo de cloro y la PCDD original. A continuación se muestra gráficamente el resultado de la dechloración de las PCDDs de cada sistema.

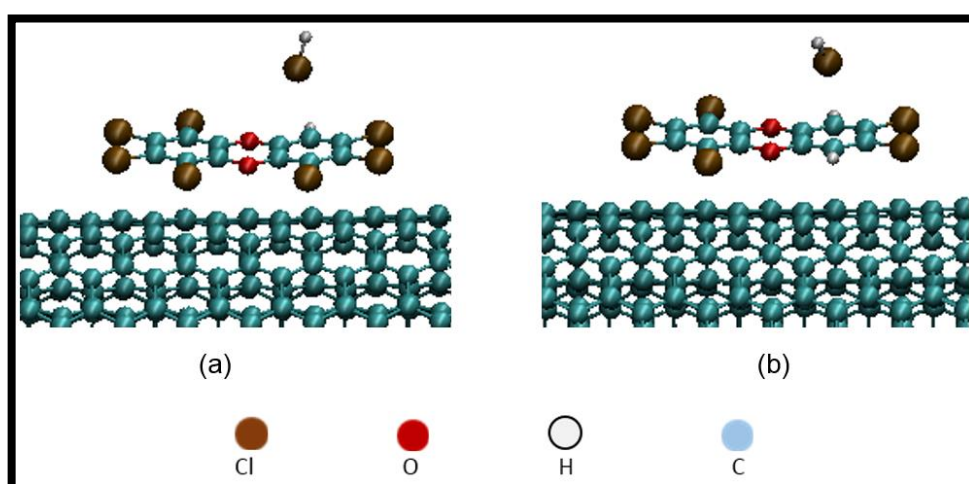


Figura 11: Productos obtenidos de la degradación de (a) OCDD a HpCDD y HCl, (b) HpCDD a Hx₄CDD y HCl.

Fuente y elaboración: La Autora.

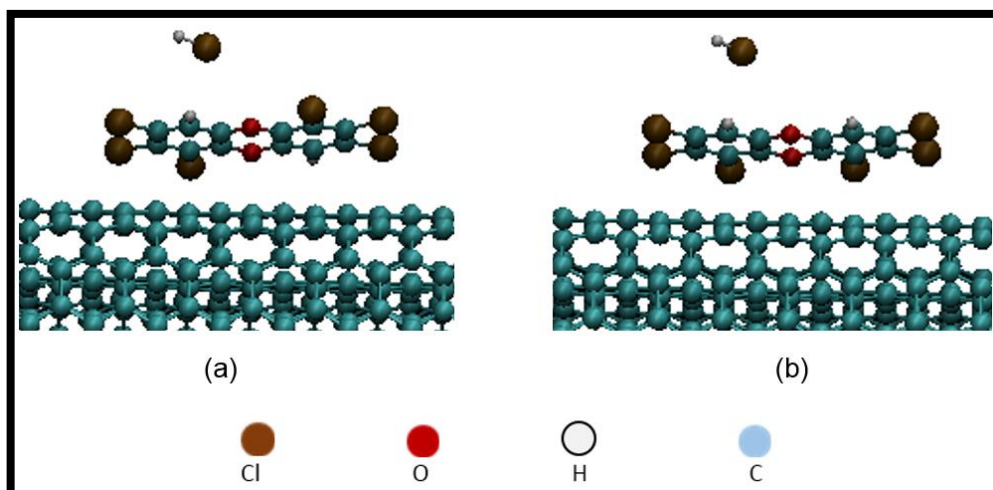


Figura 12: Productos obtenidos de la degradación de (a) HpCDD a Hx₆CDD y HCl, (b) HpCDD a Hx₇CDD y HCl.

Fuente y elaboración: La Autora.

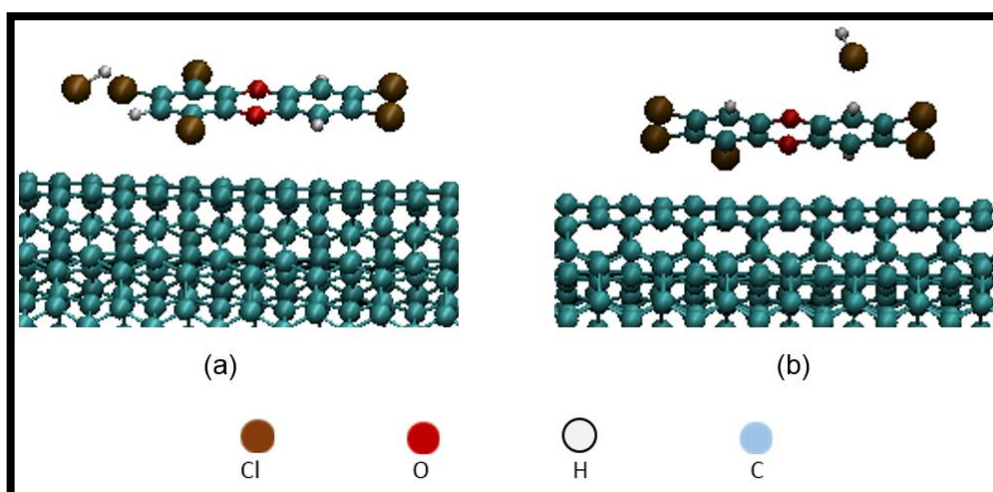


Figura 13: Productos obtenidos de la degradación de (a) Hx₄CDD a Pe₄CDD y HCl, (b) Hx₆CDD a PeCDD y HCl.

Fuente y elaboración: La Autora.

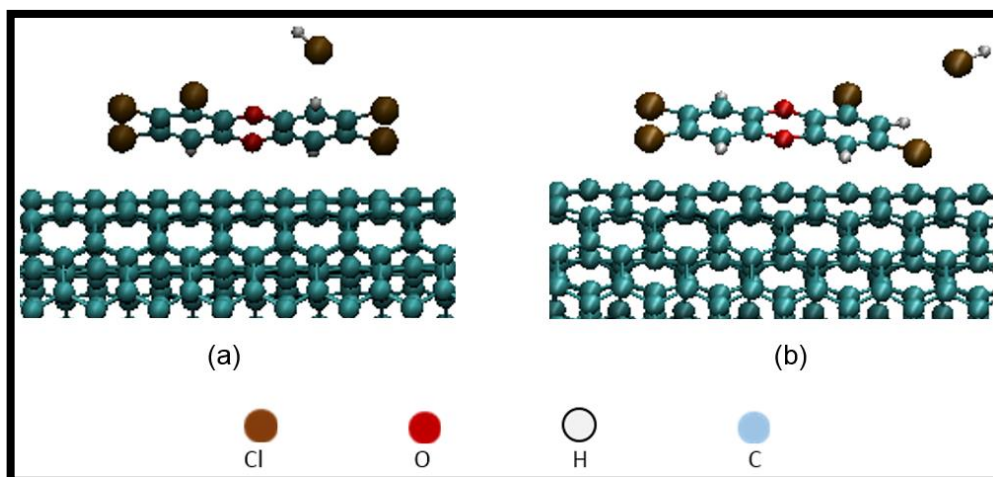


Figura 14: Productos obtenidos de la degradación de (a) Hx₇CDD a PeCDD y HCl, (b) PeCDD a T₁CDD y HCl.

Fuente y elaboración: La Autora.

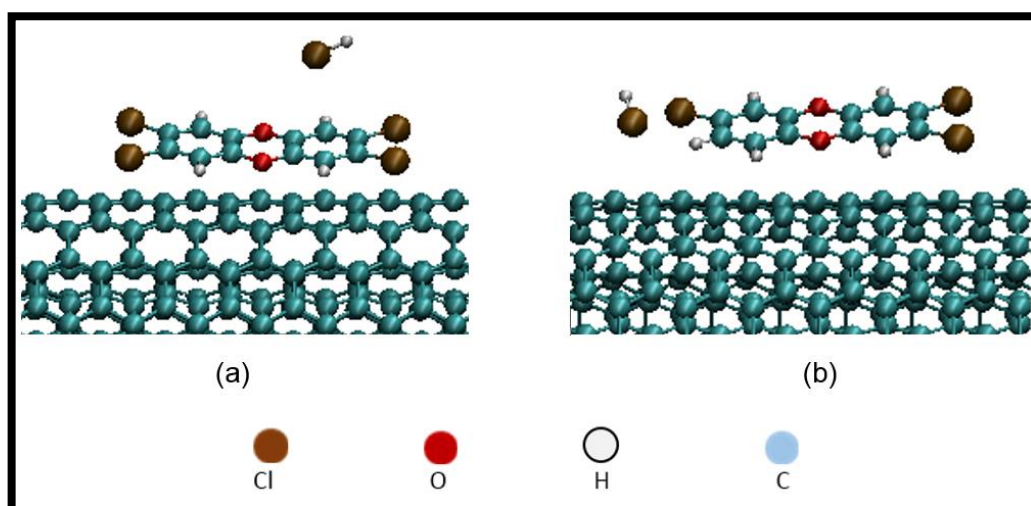


Figura 15: Productos obtenidos de la degradación de (a) PeCDD a TCDD y HCl, (b) TCDD a TrCDD y HCl.

Fuente y elaboración: La Autora.

Las frecuencias vibracionales de las moléculas resultantes son positivas para los sistemas de OCDD a HpCDD, de HpCDD a Hx₆CDD, y de PeCDD a T₁CDD, lo que indica que los estados calculados son estacionarios y mínimos en la curva de reacción, mientras que los otros sistemas presentaron frecuencias vibracionales imaginarias, lo que evidencia que los estados estacionarios son estructuras de transición.

CONCLUSIONES

Al finalizar el estudio computacional de la decoloración de PCDDs y en base a los resultados obtenidos, se tienen las siguientes conclusiones:

1. Se decoloraron 7 especies de PCDDs tóxicas hasta obtener tres PCDDs consideradas no tóxicas, según la evaluación realizada por la OMS y por la Organización del Tratado del Atlántico Norte, como son 1,2,4,7,8-PeCDD (Pe₄CDD), 1,3,7,8-TCDD (T₁CDD) y 2,3,7-TrCDD (TrCDD) además de la formación de una molécula de HCl en cada reacción.
2. De acuerdo a los cálculos realizados, la energía de reacción de cada uno de los sistemas planteados nos indican que las reacciones son exotérmicas, por lo que se concluye que ocurren de manera espontánea.
3. La energía de reacción requerida por los sistemas que tienen NTC simples es menor que la necesaria en NTC dobles, por lo que se recomienda en futuros trabajos experimentales NTC simples.
4. El rompimiento de uno de los enlaces Cl–C en una molécula de dioxina da lugar a la formación de una nueva PCDD y una molécula de HCl, esto se evidencia con la distancia en la que se encuentran estas dos moléculas al final de cada reacción.
5. Los resultados obtenidos permiten plantear una alternativa a las técnicas experimentales a escala piloto o laboratorio para procesos de decoloración de dioxinas procedentes de residuos industriales utilizando NTC.
6. Los programas informáticos como VASP[®] se han convertido en una herramienta importante para el estudio de nuevos o mejorados procesos para el tratamiento de sustancias tóxicas sin que el investigador se encuentre expuesto o en contacto con estas.

RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en la presente investigación, se presentan las siguientes recomendaciones:

1. Capacitarse adecuadamente para tener un óptimo manejo de los programas informáticos utilizados para poder realizar los cálculos de forma eficiente disminuyendo el tiempo que necesitan.
2. Optimizar los parámetros de cálculo del programa VASP ® principalmente la geometría de los sistemas utilizados, ya que nos indica que la ubicación inicial de cada molécula y de esto depende que la reacción ocurra de forma adecuada para obtener los resultados esperados.
3. Continuar con la experimentación probando modelos mejorando los parámetros de optimización.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Altarawneh, M., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M. y Mackie, J. C. (2009). Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(3): 245-274. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.12.001
2. Andrés, J. y Bertrán, J. (Ed.). (2000). *Química Teórica y Computacional*. Castellón de la Plana, España. Universitat Jaume I.
3. Burns, R. (2011). *Fundamentos de química*. México DF, México: Pearson Educación.
4. Castañeda, A. (2017). *Incorporación de nanotubos de carbono en estructuras metal-orgánicas para el almacenamiento de hidrógeno*. (tesis de maestría). Universidad Autónoma Metropolitana. Ciudad de México, México.
5. Cobo, M.I., Hoyos, A.E., Aristizábal, E. y Montes de Correa, C. (2004). Dioxinas y furanos en cenizas de incineración. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 32: 26-38. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43003203>
6. Computational Materials Physics. (2009). What is VASP? What can VASP do? Disponible en: <https://www.vasp.at/>
7. Cramer, C. (2004). *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Inglaterra. John Wiley & Sons Ltd.
8. Dekker, C. (1999). Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics Today*, 52(5). DOI: 10.1063/1.882658
9. Dreizler, R.M. y Gross, E.K. (1990). *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-86105-5
10. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. y Avouris, P. (2001). *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/3-540-39947-X
11. García, C., García, M. y Vaca, M. (2013). Determinación de propiedades físicoquímicas y termodinámicas de dioxinas y furanos por el método de contribución de grupos. *Tecnura*, 17: 124-33.
12. Giraldo, J. y Ocampo A. (2005). Determinación de precursores de dioxinas y furanos de los gases procedentes de un incinerador en un reactor fotocatalítico. *Revista Escuela de Ingeniería de Antioquía*, 3: 83-94. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-12372005000100007

13. Griffiths, D. (2004). *Introduction to Quantum Mechanics*. New Jersey, USA. Prentice Hall.
14. Hafner, J. (2008). Ab-Initio Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond. *Journal of Computational Chemistry*, 29(13). DOI: 10.1002/jcc.
15. Han, Y., Liu, W., Bruun, H., Chen, X., Liao, X., Li, H.,... Yan, N. (2016). Influence of long-range atmospheric transportation (LRAT) on mono- to octa-chlorinated PCDD/Fs levels and distributions in soil around Qinghai Lake, China. *Chemosphere*, 156: 143-149. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.110
16. Hernández, Y., Holguín, G., Baquero, M. y Gómez-Baquero, F. (2004). Síntesis de nanotubos de carbono por el método de arco de descarga eléctrica. *Revista Colombiana de Física*, 36(2). Disponible en: <https://goo.gl/oCjvn8>
17. Izakmehri Z, Ganji M. y Ardjmand M. (2016). Adsorption of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) on pristine, defected and Al-doped carbon nanotube: A dispersion corrected DFT study, *Vacuum*. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.11.025.
18. Jensen, F. (2007). *Introduction to Computational Chemistry*. Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd. 2da.edición.
19. Ji, L., Cao, X., Lu, S., Du, C., Li, X., Chen, T.,... Yan, J. (2017). Catalytic oxidation of PCDD/F on a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst: Effect of chlorinated benzenes and chlorinated phenols, *Journal of Hazardous Materials* DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.020>
20. Kang, H.; Theoretical study of metal-doped grapheme sheet and carbon nanotubes with dioxin. 2005. *Journal American Chemical Society*, 127(27). Doi: 10.1021/ja0509681.
21. Kittel, C. (2003). *Introducción a la física del estado sólido*. Barcelona – España, Editorial Reverté S. A.
22. Kresse, G.; Marsman, M.; Furthmüller, J. (2016). VASP the Guide. Universität Wien.
23. Levine, I. (2001). *Química Cuántica*. Madrid, España. Pearson Educación S.A.
24. Liu, M. C.; Chang, S. H. y Chang, M. B. (2016). Catalytic hydrodechlorination of PCDD/Fs from condensed water with Pd/γ - Al₂O₃. *Chemosphere*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.135>
25. Rao, G. P., Lu, C. y Su, F. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology*, 58: 224-231. DOI:10.1016/j.seppur.2006.12.006

26. Rey, M. (2014). *Formación de PCDD/Fs y otros contaminantes en procesos térmicos: aprovechamiento de biomasa y motores de combustión interna* (tesis doctoral). Universidad de Alicante. Alicante, España.
27. Ruíz, M. (2007). *Determinación y evaluación de las emisiones de dioxinas y furanos en la producción de cemento en España* (tesis doctoral). Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.
28. Szabo, A. y Ostlund, N. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. New York, EEUU: Dover Publications Inc.
29. Tabata, M., Ghaffar, A., Shono, A. y Notomi, K. (2013). Hydrodechlorination/detoxification of PCDDs, PCDFs, and co-PCBs in fly ash by using calcium polysulfide. *Waste Management*, 33(2), 356-362. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.10.019
30. Theoretical and Computational Biophysics Group. (2008). What is VMD? Disponible en: http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/allversions/what_is_vmd.html
31. Tundo, P., Perossa, A., Selva, M. y Zinovyev, S.S. (2001). A mild catalytic detoxification method for PCDDs and PCDFs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32: 11-17. DOI: [10.1016/S0926-3373\(02\)00148-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00148-0)
32. Ukisu, Y. y Miyadera, T. (2002). Dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by noble metal catalysts under mild conditions. *Chemosphere*, 46: 507-510. DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00170-9
33. Ukisu, Y. y Miyadera, T. (2003). Hydrogen-transfer hydrochlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 40(2): 141-149. DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00164-3
34. Ukisu, Y. y Miyadera, T. (2004). Dechlorination of dioxins with supported palladium catalysts in 2-propanol solution. *Applied Catalysis A: General*, 271, 165-170. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.02.056
35. Valles-Sánchez, A., Rosales-Marines, L., Serrato-Villegas, L. y Farías-Cepeda, L. (2014). Métodos y Usos de la Química Computacional. *Acta Química Mexicana*, 6(11): 16-21. Disponible en: <http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/AQM/No.%2011/3.pdf>
36. Vela, A. (2016). Logros y perspectivas de la Química Teórica. *Educación Química*, 27: 278-285. DOI: 10.1016/j.eq.2016.09.001
37. Villa, V. (2017). *Pseudopotenciales transferibles para elementos de transición en la teoría del funcional de la densidad* (tesis de pregrado). Universidad de Valladolid.

38. Wang, R., Zhang, D. y Liu, C. (2017). DFT study of the adsorption of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on pristine and Ni-doped boron nitride nanotubes. *Chemosphere*, 168, 18-24. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.050
39. Wang, Z., Huang, W., Peng P., y Fennell, D. (2015). Rapid dechlorination of 1,2,3,4-TCDD by Ag/Fe bimetallic particles. *Chemical Engineering Journal* 273: 465-471. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.102>
40. Zhang, F., Chen, J., Zhang, H., Ni, Y., Zhang, Q. y Liang, X. (2008). Dechlorination of dioxins with Pd/C in ethanol–water solution under mild conditions. *Separation and Purification Technology*, 59(2), 164-168. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.06.016
41. Zhou, C.; Cao, L; Wei, S.; Zhang, Q.; Chen, L. 2011. A first principles study of gas adsorption on charged CuABTC. *Computational and Theoretical Chemistry* 976: 153-160.
42. Zhou, X. Li, X., Xu, S., Zhao, X., Ni, M. y Cen, K. (2015). Comparison of adsorption behavior of PCDD/Fs on carbon nanotubes and activated carbons in a bench-scale dioxin generating system. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(14), 10463-10470. DOI: 10.1007/s11356-015-4180-9