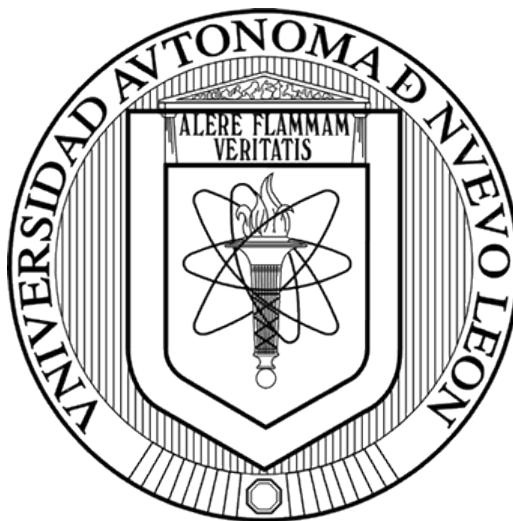


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Modelación de la degradación fotocatalítica de formaldehído con TiO_2
dopado con N o C sustitucionalmente

POR:
L. Q. I. PAOLA DEL ROBLE MERCADO OLIVA

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

21 de marzo del 2024

Modelación de la degradación fotocatalítica de formaldehído con TiO₂ dopado con N o C sustitucionalmente

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por la alumna Paola del Roble Mercado Oliva, con matrícula 1744369, como opción al grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química y Tecnología Ambiental

Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera

Presidente

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Vocal

Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán

Secretaria

Dr. Luis Arturo Obregón Zúñiga

Suplente

**Modelación de la degradación fotocatalítica de formaldehído
con TiO₂ dopado con N o C sustitucionalmente**

Dra. Isabel del Carmen Saéñz Tavera

Directora

Dr. Víctor Manuel Rosas García

Co-director

L. Q. I. Paola del Roble Mercado Oliva

Estudiante

Dra. Maria Elena Cantú Cárdenas

Sub-directora de la División de Estudios de Posgrado de la FCQ

Dedicatoria

A mi mamá.

*Gracias, por el apoyo y respaldo en cada una de las decisiones que
tomé.*

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por permitirme llegar hasta este punto. Literalmente, me puso en muy buenas manos.

Entre las personas que me apoyaron, quiero dar un agradecimiento especial a la Dra. María Elena Cantú Cárdenas, Sub-Directora de Posgrado, por escucharme y darme la oportunidad de continuar mi formación.

Siempre estaré agradecida con mis asesores por adoptarme en su grupo de investigación. A mi asesora, la Dra. Isabel Sáenz, siempre le estaré agradecida por recibirme y por confiar en mí para desarrollar este proyecto. Gracias por su paciencia, amabilidad y enseñanzas, tanto en el área de química computacional como a nivel personal, porque me enseñó a tenerme paciencia a mí misma. Aún a mis casi 25 años, digo “quiero ser como ella cuando sea grande”; es un verdadero ejemplo a seguir. Al Dr. Víctor Rosas, mi co-asesor, por darme la bienvenida al grupo y apoyarme cuando he tenido dudas. Sus sugerencias han sido de mucho provecho para el proyecto.

A mis sinodales, la Dra. Araceli Hernández, la Dra. Nancy Dávila y el Dr. Luis Arturo Obregón, por enriquecer este proyecto con sus comentarios y sugerencias.

Al Dr. Edgar Martínez, profesor de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas (FCFM), porque a pesar de que era la única alumna y que, sin ser del posgrado de la FCFM, me dio la oportunidad de tomar la clase de DFT. Gracias a sus conocimientos, comprendí mejor qué era lo que estaba ocurriendo en mi proyecto.

A mi mamá, gracias por siempre escucharme y orientarme, y sobre todo por apoyarme en cada decisión tomada. A mi hermano Osvaldo, por escucharme y darme ánimos cuando lo necesitaba. A mis gatitos Yuna, Mono, Cremino y Minki, mis fieles compañeros de desveladas y mi apoyo moral por siempre, gracias por tanto.

Agradezco también al CONAHCyT, por la beca otorgada durante estos 2 años.

Haz lo que creas correcto y no pierdas tu convicción.

-Park Min Hyuk (2022). Astroscope: Astroad to Seoul.

Resumen

L. Q. I. Paola del Roble Mercado Oliva Fecha de graduación: 21 de marzo de 2024

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de estudio: Modelación de la degradación fotocatalítica de formaldehído con TiO₂ dopado con N o C sustitucionalmente

Número de páginas: 45 Candidato para el grado de Maestría en Ciencias

Área de estudio: Química computacional

Propósito del estudio: En este trabajo se utilizó la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el funcional RPBE/6-31G** para predecir el desempeño de catalizadores de TiO₂ dopados con C o N sustitucionalmente para la degradación fotocatalítica de formaldehído y evaluar la factibilidad termodinámica de los pasos clave de la degradación modelados con base en los valores de ΔH_{ads} .

Contribuciones y conclusiones: Este estudio contribuye a la comprensión de los procesos de adsorción y degradación de contaminantes orgánicos sobre catalizadores basados en dióxido de titanio. El nivel de teoría RPBE 6-31G** es adecuado para predecir geometrías moleculares. Si bien puede sobre- o infra-estimar algunos parámetros, el %E de estos es < 5%, por lo tanto, la diferencia no es significativa. Todos los sistemas propuestos son termodinámicamente factibles, aunque en mayor medida los sistemas con catalizador dopado. El C-TiO₂ presentó mejor desempeño que el N-TiO₂. La ruta de degradación viable es a través de la formación de dioximetileno (DOM) hasta llegar a la mineralización.

Firma de la directora de la tesis:

Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera

Tabla de contenido

Capítulo 1	1
1. Introducción	1
1.2. Antecedentes	3
1.2.1. Evidencia experimental de degradación de CH ₂ O con TiO ₂ dopado con C o N como fotocatalizador.....	3
1.2.2. Métodos <i>ab initio</i> para catalizadores de TiO ₂ dopados con N o C.....	5
1.2.3. Métodos <i>ab initio</i> para fotocatálisis heterogénea	6
1.3. Análisis crítico	8
1.4. Aportación	10
1.5. Hipótesis.....	10
1.6. Objetivos y metas	10
1.6.1. <i>Objetivo general</i>	10
1.6.2. <i>Objetivos específicos</i>	10
Capítulo 2	11
Marco teórico	11
2.1. <i>Fotocatálisis heterogénea</i>	11
2.1.1 <i>Semiconductores en fotocatálisis heterogénea</i>	12
2.1.2. <i>TiO₂ como fotocatalizador</i>	13
2.1.3. <i>Dopaje</i>	13
2.2. <i>Química computacional</i>	13
2.3. Métodos <i>ab initio</i>	14
2.3.1. Aproximación de Hartree-Fock	14
2.4. Teoría del Funcional de la Densidad	15
2.5. Funcionales	16
2.5.1. Funcional B3LYP.....	17
2.5.2. Funcional RPBE.....	17

2.6. Nivel de teoría	18
Capítulo 3	19
Metodología	19
3.1. Construcción de los catalizadores	19
3.2. Construcción de las especies involucradas	19
3.3. Construcción de los sistemas propuestos	19
3.4. Optimización.....	21
3.5. Validación del método	21
3.6. Análisis de las reacciones del proceso de degradación	22
Capítulo 4	23
Resultados y discusión	23
4.1. Validación del método	23
4.2. Modelado de sistemas de adsorción y de degradación	25
Capítulo 5	31
Conclusiones y recomendaciones	31
Referencias	32

Lista de tablas

Tabla 1. Funcionales de correlación-intercambio	16
Tabla 2. Sistemas catalizador-intermediario	20
Tabla 3. %E para CH ₂ O a diferentes niveles de teoría	23
Tabla 4. %E para CO ₂ a diferentes niveles de teoría	24
Tabla 5. %E para H ₂ O a diferentes niveles de teoría	24
Tabla 6. Dopaje de TiO ₂	25
Tabla 7. Valores de H _f de los catalizadores, intermediarios y especies reactivas optimizadas	26
Tabla 8. Proceso de adsorción de CH ₂ O en la superficie de TiO ₂ , C-TiO ₂ y N-TiO ₂	27
Tabla 9. Proceso de adsorción de intermediarios y especies reactivas en la superficie de TiO ₂ , C-TiO ₂ y N-TiO ₂	28
Tabla 10. Mecanismos de degradación de CH ₂ O mediante C-TiO ₂ .	30

Lista de figuras

Figura 1. Dióxido de titanio en a) fase anatasa y b) fase rutilo.	1
Figura 2. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula del semiconductor	2
Figura 3. Hoja de entrada de Packmol.	20
Figura 4. Ejemplo de hoja de entrada generada en Gabedit.	21
Figura 5. Diagramas de energía de las rutas de degradación.	29

Abreviaturas y nomenclatura

Energía de banda prohibida	E_g
Aproximación por gradiente generalizado	GGA
Aproximaciones de densidad local	LDA
Aproximaciones de densidad local del spin	LSDA
Banda de conducción	BC
Banda de valencia	BV
Barrido de potencial de energía superficial	PES
Becke-3-Lee Yang-Parr	B3LYP
Ciclo de auto-consistencia	SCF
Compuestos orgánicos volátiles	VOC
Densidad de estados	DOS
Densidad de estados local	LDOS
Densidad de estados total	TDOS
Dióxido de titanio	TiO_2
Dioximetileno	DOM
Electrodo normal de hidrógeno	ENH
Error absoluto ponderado	MSE
Error relativo ponderado	MUE
Espectroscopia de Aniquilación de Positrones	PAS
Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier y Reflectancia Difusa	DRIFTS
Formaldehído	CH_2O
Formiato	CHO_2^-
Funcional de correlación-intercambio	E_{xc}
Funcional revisado Perdew-Burke-Ernzerhof	RPBE
Hartree-Fock	HF
Hartrees	Eh
Huecos	h^+
Instituto Nacional de Estándares y Tecnología	NIST
Norma Oficial Mexicana	NOM
Orbitales de tipo Gaussiano	GTO
Organización Mundial de la Salud	OMS
Potenciales de proyección de onda aumentada	PAW
Proceso avanzado de oxidación	PAO
Resonancia Paramagnética Electrónica	EPR

Teoría del Funcional de la Densidad

TiO₂ dopado con C

TiO₂ dopado con N

DFT

C-TiO₂

N-TiO₂

Capítulo 1

1. Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) son compuestos orgánicos de bajo peso molecular que se evaporan a temperatura ambiente, que se clasifican de acuerdo a su estructura molecular en hidrocarburos alifáticos, halogenados, aromáticos, alcoholes, éteres, ésteres, aldehídos, etc. (1). Si bien son ampliamente utilizados para la elaboración de productos domésticos (pinturas, barnices, desengrasantes), productos automotrices y artículos de oficina (impresoras, líquidos correctores, marcadores permanentes), la exposición a este tipo de compuestos resulta en afectaciones a la salud humana y además están clasificados como compuestos carcinogénicos (1).

Entre los VOC que la Organización Mundial de la Salud (OMS) expone en su libro “Lineamientos de la OMS para la calidad del aire en interiores: contaminantes selectos” se encuentran el benceno, naftaleno, hidrocarburos aromáticos policíclicos, tri- y tetracloroetileno y formaldehído (CH_2O) (2).

El CH_2O se encuentra en el ambiente debido a emisiones industriales o por combustión de biomasa o gasolina. Sin embargo, debido a que el CH_2O es empleado para la elaboración de artículos para construcción, así como materiales aislantes, artículos de madera y dispositivos electrónicos, también es encontrado en el aire de espacios interiores como casas, oficinas, salones, etc. Dadas las temperaturas y la humedad de estos espacios, se propicia su liberación al entorno (2) en concentraciones hasta 10 veces mayores que en exteriores (1).

Está reportado que en Monterrey el CH_2O proviene principalmente de emisiones vehiculares e industriales, alcanzando 0.04 ppm (3); esta concentración está por debajo de los valores recomendados por la OMS (0.17 ppm) (2) y la Norma Oficial Mexicana (NOM) NOM-010-STPS-2014, que establece los límites de exposición a agentes químicos del ambiente laboral en el aire (0.3 ppm) (4). Sin embargo, el contacto inmediato con este contaminante causa mareos, irritación en piel, ojos y vías respiratorias, mientras que a largo plazo provoca cáncer nasofaríngeo o de seno paranasal (2).

Debido a esto, se han propuesto procesos para la purificación del aire, entre los que destaca la fotocatalisis heterogénea (5,6), que es un proceso avanzado de oxidación (PAO) basado en la generación de especies oxidantes, principalmente radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) (potencial de oxidación $E^\circ = 2.80 \text{ V}$ vs. electrodo normal de hidrógeno, ENH) (7,8).

La fotocatalisis heterogénea es capaz de degradar y mineralizar VOC hasta CO_2 y agua, además de que es un proceso fácil, seguro y económico de operar, ya que solo se requiere un fotocatalizador e irradiación para llevarse a cabo, cuya fuente puede ser artificial o natural (5). Cabe destacar que, debido a que los VOC se encuentran en muy bajas concentraciones en el ambiente (0.1-50 ppb), la fotocatalisis es un proceso muy eficiente para su eliminación, a diferencia de otros métodos de eliminación en donde solo son neutralizados, transferidos o enmascarados (6) mediante técnicas básicas de purificación, tales como filtración mecánica, adsorción, ventilación (9) o uso de ambientadores (10).

En la fotocatalisis heterogénea, un catalizador (semiconductor) es irradiado con luz UV o Vis. Si la energía de radiación es mayor al valor de energía de banda prohibida (diferencia de energía entre las partes superior e inferior de la banda de valencia y de conducción, respectivamente, E_g), el catalizador absorbe los fotones y los electrones (e^-) son promovidos de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) generando huecos (h^+). Los h^+ fotogenerados reaccionan con el agua, oxidándola y generando radicales $\cdot\text{OH}$, y los e^- reaccionan con el O_2 disuelto produciendo el radical $\cdot\text{O}_2^-$; las especies reactivas generadas pueden reaccionar con el contaminante, oxidándolo eventualmente a CO_2 y agua si se alcanza la mineralización completa (7,8).

Dentro de los fotocatalizadores más utilizados destaca el dióxido de titanio (TiO_2) (figura 1), el cual se encuentra en las fases brookita, anatasa y rutilo, siendo estas dos últimas las más estudiadas como fotocatalizadores (5) debido a su estabilidad química y térmica (punto de fusión de 1 843 °C), bajo costo y baja toxicidad. Sin embargo, debido a su valor de E_g (3.2 eV), su absorción se limita a la luz ultravioleta (UV), la cual es ~5% del espectro solar (200-380 nm). Además, la actividad fotocatalítica del TiO_2 también se ve disminuida por la recombinación de los pares electrón-hueco (e^-/h^+) fotogenerados (5,7).

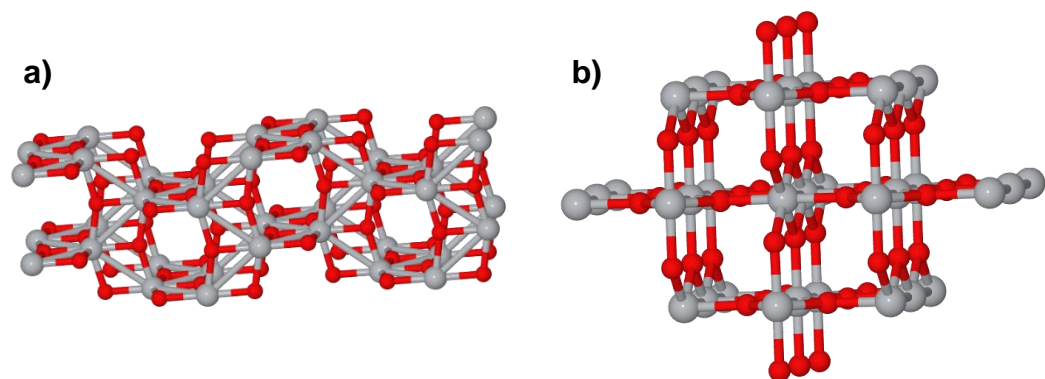


Figura 1. Dióxido de titanio en a) fase anatasa y b) fase rutilo.

Por lo tanto, una forma de mejorar la actividad fotocatalítica del catalizador es mediante el dopaje; esto es, la adición de elementos tales como N y C en pequeñas cantidades con el fin de modificar su estructura y mejorar sus propiedades ópticas (9). La incorporación de dichos átomos produce defectos en la estructura del TiO_2 , por ejemplo, sustitucionales, que modifican su estructura cristalina y generalmente disminuyen su valor de E_g (~2.6 eV), generando un catalizador que puede activarse en un intervalo más amplio del espectro electromagnético (200-780 nm) y con alta eficiencia en la degradación de VOC (80-96.2%) (10,11).

El conocer el mecanismo de degradación que sigue un contaminante es importante para identificar los intermediarios generados durante el proceso y determinar si no son más tóxicos que el contaminante inicial. Se ha reportado de forma experimental la degradación de CH_2O gaseoso usando TiO_2 dopado con N o C como catalizador (12–14), sin embargo, los mecanismos de degradación de CH_2O se plantean a partir de otros mecanismos de la literatura (13) o solo reportan los intermediarios durante la degradación (15). Hay casos donde solo se reporta el % de degradación (14).

Debido a esto, no hay una explicación clara sobre la viabilidad termodinámica de las reacciones de degradación de CH_2O .

Por lo tanto, se recurre a la química computacional, la cual es la representación de la química mediante modelos matemáticos, empleando como herramienta una computadora. En la química computacional se encuentran los métodos *ab initio*, como el de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), el cual se basa en la ecuación de Schrodinger y utiliza funcionales para dar soluciones aproximadas, con el fin de evaluar y entender los procesos fotocatalíticos, además de determinar la factibilidad termodinámica de las reacciones de degradación, ya que con estos métodos se obtienen las energías de formación y con ellas se calculan los cambios de entalpía asociados a cada una de las etapas (16–18).

Así, en este proyecto, utilizando DFT con el funcional revisado Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE), se predijo el desempeño del catalizador TiO_2 dopado con N y C individualmente de manera sustitucional, y se modelaron teóricamente los pasos clave de la degradación fotocatalítica del CH_2O para evaluar su factibilidad termodinámica.

1.2. Antecedentes

1.2.1. Evidencia experimental de degradación de CH_2O con TiO_2 dopado con C o N como fotocatalizador

Luo *et al.*, en 2021 (13), llevaron a cabo la degradación de CH_2O emitido de paneles de madera, empleando como catalizador TiO_2 dopado con C (C- TiO_2).

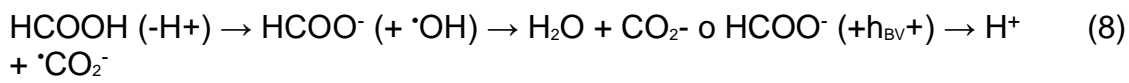
La síntesis se realizó por vía solvotermal con D-glucosa como fuente de carbono. El catalizador sub-micrométrico (179 nm) obtenido fue una mezcla de fases anatasa y rutilo con átomos de C en su composición. La degradación de CH₂O (~20 ppm) se llevó a cabo en cámaras ambientales con 0.4 g de catalizador soportado en espuma de níquel y empleando una fuente de radiación de longitud de onda (λ) de 410 nm con intensidad de radiación de 76.3 mW cm⁻² (aprox. 70 min).

Se evaluaron diferentes tipos de paneles de madera, los cuales fueron posicionados en las cámaras para dejar que el CH₂O se esparciera antes de iniciar la irradiación. El seguimiento se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis. Los átomos de C incorporados en la estructura del TiO₂ reemplazaron átomos de Ti, lo cual generó una disminución en el valor de E_g del material (E_g = 2.9 eV). Así, el C-TiO₂ presentó mejor eficiencia fotocatalítica para la degradación de CH₂O (90%) en comparación con el TiO₂ sin dopar (15%, E_g = 3.2 eV) (13).

Chng *et al.*, en 2021 (12), degradaron CH₂O gaseoso con TiO₂ dopado con N (N-TiO₂) soportado en placas de vidrio. El material dopado se preparó mediante la ruta sol-gel con diferentes proporciones de N:Ti (0:1, 1:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1, 25:1). Para evaluar la actividad fotocatalítica, se estudiaron las proporciones de N:Ti, la temperatura (300, 400 y 500°C) y tiempo de calcinación (1, 2 y 3 h), así como la cantidad de material soportado en las placas (0.025, 0.05 y 0.075 g). Los nanomateriales preparados (fase anatasa) presentaron diferencias en cristalinidad debidas a las diferentes condiciones en que se prepararon, además de concentraciones variables de vacancias de oxígeno (espacio en donde solía haber un átomo de oxígeno, V_O) que influyen en el tipo de defecto presente (intersticial o sustitucional), con E_g = 2.64-2.5 eV.

Las pruebas de degradación se llevaron a cabo en modo batch, difundiendo 3.2 ppm de CH₂O en un fotorreactor donde fue colocado el catalizador soportado e iluminando con una lámpara de halógeno de 150 W por 150 min; el seguimiento de la concentración durante la degradación se realizó mediante un sensor de CH₂O. Con 0.05 g del catalizador soportado con proporciones 20:1 de N:Ti calcinado a 300°C por 1 h, logró 70.59% de degradación de CH₂O, en comparación con los otros materiales que solo lograron 3.46-13.49% de degradación (12). Este comportamiento se atribuyó a que el valor de E_g disminuyó al aumentar la proporción de N:Ti. (de 3.2 a 2.5 eV). El mecanismo de degradación propuesto con base en la literatura es el siguiente (ecuaciones 1-9):





Chung *et al.*, en 2021 (14), utilizaron N-TiO₂ amorfo como catalizador para degradar CH₂O, azul de metileno y producir H₂ por fotocatalisis heterogénea. El catalizador se preparó por tratamiento térmico. A través de la caracterización por Espectrofotometría de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se detectaron los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti, mientras que con Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se detectó el enlace N-Ti-O; por lo tanto, se describe que el material fue dopado sustitucionalmente, es decir, que el N reemplazó al O en la estructura de forma superficial. Esto causó una reducción en el valor de E_g del material de 3.2 eV a 2.4 eV. El CH₂O vaporizado y dispersado en un reactor se degradó usando lámparas LED de 12 W (585-613 nm) con 0.5 g de catalizador; el seguimiento se realizó por cromatografía de gases (CG). Si bien la E_g del material disminuyó, solo logró el 60% de degradación después de 120 min, debido a que las impurezas generadas con el dopaje actuaron como centros de recombinación para los e⁻, y por lo tanto el material no se activó completamente (14).

1.2.2. Métodos *ab initio* para catalizadores de TiO₂ dopados con N o C

Basera *et al.*, en 2019 (19), evaluaron el rol de dopantes no metálicos (N, C, S, Se) para TiO₂ (fase anatasa) bajo condiciones reales de síntesis (575°C, P_{O₂} = 2x10⁵ Torr) mediante DFT con el funcional HSE06 xc, realizando un análisis cuantitativo para determinar específicamente bajo qué condiciones se dan defectos con carga (1-, 2-, 0, 1+, 2+), específicamente sobre los sitios de O en el TiO₂. Consideraron 3 posibles tipos de defectos: sustitucionales (XTi₁₆O₃₁□₁; (X)_o), intersticiales (XTi₁₆O₃₂; (XO)_o) y combinación de ambos (X₂Ti₁₆O₃₁□₁; (X₂)_o); el símbolo □ representa las V_O. Escanearon una super celda de TiO₂ de 48 átomos (Ti₁₆O₃₂) para determinar cuál era el mejor sitio para las V_O.

Con las intersecciones de las energías de formación (niveles de transición termodinámicos) y los diagramas de fase obtenidos, se determinó qué tipos de defectos son más factibles y qué carga deben tener para concentraciones intermedias de oxígeno (considerada como condición experimental). Así, para N-TiO₂, la configuración (N₂)_o²⁺ (defectos superficiales e intersticiales con carga 2+) es la más estable y da origen a un semiconductor tipo p (abundancia de h⁺); la configuración (N)_o⁻¹ (defectos por sustitución con carga 1-) es para un catalizador tipo n (abundancia de e⁻). Para el C-TiO₂, la configuración más estable es (CO)_o⁺² (defectos intersticiales con carga 2+) (19).

Negi *et al.*, en 2021 (20), prepararon C-TiO₂ mediante síntesis sol-gel con diferentes %p/p de cloruro de polidialildimetilamonio (PDADMAC) como fuente de carbono (2, 4, 6 y 20 %p/p). De acuerdo a los resultados de caracterización, el carbono sustituyó el oxígeno de la superficie del TiO₂ creando V_O, reduciendo el valor de E_g (2.90-2.37 eV) del TiO₂ e influyendo en la longitud de los enlaces

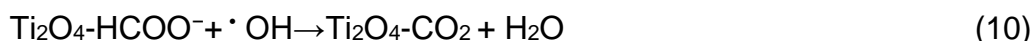
Ti-O. Además, la cantidad del dopante influye en el arreglo cristalino de la fase del material, pues al aumentar la proporción, la fase anatasa se desestabiliza con respecto a la formación de la fase rutilo, por lo tanto, los materiales son una mezcla de ambas fases.

Para evaluar el efecto del dopaje en la E_g del catalizador, se modeló el catalizador mediante DFT con el funcional PBE. Con este método, se llevaron a cabo los cálculos de densidad de estados (DOS), con los cuales se observó que las BV tanto de los materiales dopados como de los materiales sin dopar se componen principalmente de orbitales de átomos de oxígeno, mientras que las BC se componen de orbitales del Ti. Además, se destaca que en el material dopado hubo una mezcla entre los orbitales de los átomos de C, O y Ti, lo cual influyó en la reducción de la E_g (20).

1.2.3. Métodos *ab initio* para fotocatalisis heterogénea

Chen *et al.*, en 2020 (15), sintetizaron TiO_2 dopado con cobre ($Cu-TiO_2$) mediante impregnación húmeda para degradar CH_2O . La degradación se llevó a cabo en un reactor equipado con una lámpara de Xe de 500 W con 0.1 g de catalizador bajo diferentes porcentajes de humedad relativa (HR) (5, 30, 60 y 80%) para evaluar la influencia del O_2 y H_2O en la degradación de CH_2O (250 ppm) mediante Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier y Reflectancia Difusa (DRIFTS). El CH_2O y el CO_2 se midieron por FTIR.

Mediante cálculos de DFT con el funcional híbrido B3LYP/6-31G(d,p), se optimizaron las estructuras neutras de los agregados de Ti_2O_4 , el sistema $Ti_2O_4-HCOO^-$ y $\cdot OH/\cdot O_2^-$ para luego analizar mediante barrido de potencial de energía superficial (PES) la factibilidad termodinámica de los sistemas propuestos (ecuaciones 10 y 11), esto en función de los cambios de longitud de los enlaces C-H cuando el $HCOO^-$ entra en contacto con las especies fotogeneradas ($\cdot OH$, $\cdot O_2^-$ y h^+).



Se logró el 100% de degradación después de 140 min con 80% de HR, obteniendo CO_2 como único producto gaseoso. El hecho de que la presencia de agua no afecta en la degradación es debido a que el TiO_2 actúa como un sitio de ácido de Lewis al que se unen las moléculas de CH_2O más fuertemente que las moléculas de H_2O , por lo tanto, al no haber competencia al momento de la adsorción, el agua no es un factor que afecte en la degradación. Mediante el análisis por DRIFTS se identificó dioximetileno (DOM), el cual fue oxidado a especies de formiato.

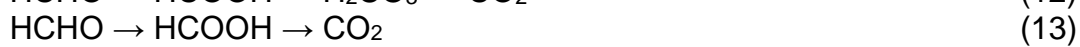
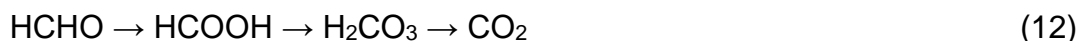
Por otro lado, con las pruebas de agentes secuestrantes de especies oxidantes, se encontró que el radical $\cdot\text{O}_2^-$ es la especie principal que participa en la fotodegradación de CH_2O .

Con los cálculos teóricos con B3LYP/6-31G(d,p) se obtuvieron los valores de entalpía (ΔH) para los sistemas de las ecuaciones 10 y 11. El valor de ΔH del sistema de la ecuación 10 fue $\Delta H = +6.22$ kcal/mol, lo que indica que dicho sistema requiere energía para que se pueda llevar a cabo, a diferencia del sistema de la ecuación 11, el cual es exotérmico ($\Delta H = -19.06$ kcal/mol). Este análisis confirmó la información obtenida con DRIFTS y la prueba de agentes secuestrantes, ayudando también a comprender el comportamiento de la reacción bajo condiciones de HR y de clima seco (15).

Feng *et al.*, en 2022 (21), degradaron CH_2O con TiO_2 amorfo con V_{O} , el cual fue preparado por hidrogenación inducida por plasma líquido con diferentes radiaciones de plasma (350, 420, 490 y 560 W), nombrando a los catalizadores en función de estas (AT-350, AT-420, AT-490, AT-560). La fotodegradación se realizó en un espacio cerrado con 0.6 ppm del contaminante bajo condiciones ambientales (aire atmosférico, $\sim 25^\circ\text{C}$, HR = $\sim 45\%$) con baja intensidad de irradiación ($\lambda = \sim 600$ nm, 0.136 mW/cm²) por 18 h. Se obtuvo 92.62% de degradación con el material AT-420 ($E_{\text{g}} = 2.36$ eV).

Con base en la Espectroscopia de Aniquilación de Positrones (PAS), los materiales presentaron defectos de gran tamaño, atribuidos a V_{O} distribuidos de manera superficial y subsuperficial. En XPS se observaron señales correspondientes a oxígeno reticular, oxígeno del grupo OH y defectos de oxígeno superficial (deficiencia), cuya señal (con base en la intensidad) indica la cantidad de V_{O} en la superficie. Además, dado que se detectaron defectos superficiales de Ti^{3+} , se evaluó cómo esta especie afectó en la modificación de la E_{g} a través del espectro de XPS del máximo de banda de valencia (VBM). El material AT-420 presentó la posición más alta de la banda de valencia, lo cual podría inducir una mejor reacción redox y por lo tanto mayor actividad fotocatalítica.

Con base en lo observado en XPS y PAS, se estableció que la estructura de la E_{g} se obtiene a través de la regulación de la distribución y concentración de V_{O} , por lo tanto, se llevaron a cabo cálculos de DFT con el funcional híbrido PBE, usando 5 modelos atómicos para balancear la distribución y concentración de las V_{O} . Los cálculos de DFT/PBE se desarrollaron usando la aproximación por gradiente generalizado (GGA), y los potenciales de proyección de onda aumentada (PAW) para ilustrar los núcleos iónicos y considerar los e^- de valencia. Con la información obtenida, se concluyó que la concentración de V_{O} determina la existencia de defectos de nivel profundo, mientras que la distribución dio información de su ubicación exacta (en base a las transiciones de las V_{O} con la BV o BC). Por otro lado, se propusieron 2 posibles rutas de degradación del CH_2O en base al seguimiento por DRIFTS (ecuaciones 12 y 13) (21).



Para seleccionar la ruta de degradación correcta, se plantearon y analizaron mediante DFT modelos de adsorción para evaluar el efecto de la capacidad de los grupos hidroxilo superficiales y de las V_O para adsorber el CH_2O y O_2 . La información obtenida del análisis indicó que la adsorción de las especies es favorecida con las V_O .

Li *et al.*, en 2022 (17), prepararon TiO_2 facetado (001) decorado con puntos cuánticos de nitruro de carbono grafítico (g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{QDs}/\text{TiO}_2$) mediante crecimiento *in situ* para degradar CH_2O . La degradación se realizó en un reactor equipado con una lámpara UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) de 15 W con 0.3 g de catalizador, 5 ppm de CH_2O y diferentes porcentajes de HR (0, 20, 40 y 60%), logrando 100% de degradación después de 55 min bajo 20% de HR. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante DRIFTS, en donde se identificaron las señales correspondientes a DOM, formiato (HCOO^-), grupos hidroxilo superficiales y CO_3^{2-} . Se modeló la estructura electrónica del material con el funcional HSE06 en el método DFT/Hartree-Fock, empleando un agregado de 144 átomos en total ($\text{Ti}_{48}\text{O}_{96}$) y un anillo de s-triazina ($\text{C}_6\text{N}_6\text{H}_7$) para representar el g- C_3N_4 (tomando en cuenta a todos los átomos en estado basal), cuyas geometrías se optimizaron con GGA del funcional PBE y corrigiendo las interacciones de Van der Waals con el método DFT-D2 (17).

Con los cálculos teóricos se obtuvieron la densidad de estados total (TDOS) y la densidad de estados local (LDOS), con los cuales se observó que el mínimo de banda de conducción (CBM) de g- C_3N_4 y el mínimo de banda de valencia (VBM) del TiO_2 estaban alineados, lo cual explica la reducción de la E_g (2.74 eV) que se originó de la unión química entre ambos materiales. Con esta información, en conjunto con la obtenida de la caracterización por XPS, el análisis de redistribución de e^- y la determinación de las especies oxidantes por Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), se determinó el tipo de mecanismo del material (esquema Z). Según el esquema Z directo del catalizador, se propuso el mecanismo de degradación del CH_2O , en el que este es adsorbido sobre la superficie del material y oxidado por los radicales $\cdot\text{OH}$, generando DOM, el cual finalmente se degrada a CO_2 y H_2O (17).

1.3. Análisis crítico

Hay trabajos experimentales de degradación de CH_2O por fotocatalisis heterogénea en los que el seguimiento de la concentración del CH_2O no es el adecuado, ya que se emplea espectroscopia UV-Vis o sensores de CH_2O en lugar de técnicas cromatográficas, que son más selectivas para un determinado analito, ya que puede separar los componentes de una muestra. Por ende, los intermediarios de la reacción y las especies oxidantes responsables de la degradación solo se proponen con base en la literatura, generando mecanismos confusos (12), o incluso simplemente no se proponen.

En los trabajos en los que el seguimiento de la degradación fotocatalítica de CH_2O se realiza por DRIFTS, ha sido posible detectar los intermediarios y proponer las reacciones de degradación. En estos trabajos se ha recurrido a los modelos teóricos para corroborar las reacciones propuestas. El uso de cálculos de DFT con diversos funcionales híbridos (PBE, B3LYP, HSE06) ha permitido comprender también las condiciones bajo las que se evalúa la degradación, además de que ayuda a profundizar en las pruebas con agentes secuestrantes para entender por qué con ciertas especies oxidantes no se llevaría a cabo la degradación.

Las rutas de degradación de CH_2O que se han propuesto son diferentes (15,21). Los intermediarios de la degradación de CH_2O reportados son DOM y especies de formiato, por lo tanto, una ruta de degradación que se propone es la oxidación de CH_2O a DOM, luego a especies de formiato y finalmente a CO_2 y H_2O (15). Sin embargo, también se ha detectado H_2CO_3 , lo cual implica otra ruta en la que el H_2CO_3 es producto de la oxidación de DOM, para luego pasar a CO_2 y H_2O (21).

Cabe destacar que estas especies se han detectado en trabajos donde se emplea como fotocatalizador el TiO_2 con defectos como V_O o acoplado a otros materiales como Cu o g- C_3N_4 . Sin embargo, para el caso de la degradación de CH_2O con C- TiO_2 o N- TiO_2 como catalizador, estos intermediarios no se han reportado.

Los funcionales PBE, B3LYP y HSE06 se utilizan para optimizar la geometría de sistemas moleculares y obtener sus energías de formación. Específicamente, PBE para sistemas de adsorción (22), B3LYP se emplea para analizar las propiedades electrónicas y sistemas de adsorción (23) y HSE06 para predecir las posiciones de los defectos (24). B3LYP y PBE se ajustan a los intereses de este proyecto de tesis. Si bien el funcional B3LYP implica menor costo computacional, el funcional PBE ofrece mayor precisión.

Las técnicas de caracterización brindan mucha información y amplían el panorama sobre la estructura cristalina y electrónica del material sintetizado, y al ser analizados a profundidad y complementados con modelos teóricos, se ha determinado que los defectos sustitucionales en el TiO_2 surgen debido a que el N o C reemplazan a los átomos de O o Ti en la estructura. De igual forma, permiten comprender que el cambio en el valor de E_g es debido a la nueva alineación y composición de las BV y BC después del dopaje del material. Esto ha permitido visualizar el acomodo de las BV y BC del material y proponer mecanismos de degradación del CH_2O .

En los trabajos experimentales donde se recurre al modelado teórico, este es utilizado para corroborar las reacciones de degradación propuestas o para comprender mejor la estructura electrónica del catalizador preparado y el cambio en el valor de E_g . Sin embargo, hasta el momento, no se ha reportado un trabajo

en el que el proceso de degradación fotocatalítica de CH_2O utilizando C-TiO₂ y N-TiO₂ dopado sustitucionalmente sea modelado para determinar la factibilidad termodinámica de las reacciones con fines predictivos empleando el funcional RPBE.

1.4. Aportación

Establecer y validar una metodología para predecir el desempeño del C-TiO₂ y N-TiO₂ dopado sustitucionalmente para la degradación fotocatalítica del CH_2O y evaluar la factibilidad termodinámica de los pasos clave de la degradación modelados.

1.5. Hipótesis

La factibilidad termodinámica de los pasos clave de la degradación de CH_2O con TiO₂ dopado con C o con N modelados teóricamente es mayor que la correspondiente al TiO₂ sin dopar.

1.6. Objetivos y metas

1.6.1. Objetivo general

Establecer y validar una metodología para predecir el desempeño de C-TiO₂ y N-TiO₂ dopado sustitucionalmente de la degradación fotocatalítica del formaldehído y el modelado de los pasos clave de la degradación utilizando la teoría de DFT con el funcional RPBE/6-31G**.

1.6.2. Objetivos específicos

1. Modelar la superficie del TiO₂ sin dopar, del C-TiO₂ y N-TiO₂.
2. Modelar la molécula de CH_2O , las especies reactivas responsables de la degradación, los intermediarios de reacción y CO_2 y agua como productos de degradación.
3. Optimizar la geometría de cada especie modelada con el método DFT-RPBE/6-31G**.
4. Validación del método computacional con datos experimentales del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST).
5. Realizar análisis de frecuencias vibracionales para confirmar la obtención de mínimos energéticos.
6. Estimar los valores de energía de los sistemas y los cambios de energía de cada etapa para el proceso con cada uno de los catalizadores.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es ampliamente estudiada para la eliminación de contaminantes en medios acuosos o gaseosos, debido a la estabilidad del sistema y a la posibilidad de recuperar el catalizador; esta tecnología involucra 5 pasos (25):

- a) Transferencia de los reactivos del medio a la superficie del catalizador.
- b) Adsorción.
- c) Reacción fotocatalítica.
- d) Desorción.
- e) Remoción de los productos.

En la Figura 2 se ilustra el mecanismo de degradación fotocatalítica. El catalizador (un semiconductor) es irradiado con energía ($h\nu$), fotogenerando h^+ y e^- . Las especies fotogeneradas son promovidas de la BV a la BC. Los h^+ en la BV oxidan el agua, generando radicales $\cdot\text{OH}$, mientras que los e^- reducen el O_2 disuelto, produciendo radicales $\cdot\text{O}_2^-$. Las especies fotogeneradas reaccionan con el contaminante, generando los subproductos de la degradación.

Cabe destacar que la energía irradiada es de acuerdo al límite de absorción del catalizador (Energía de banda prohibida del semiconductor, E_g), y que la eficiencia fotocatalítica se puede ver reducida por la recombinación de los pares e^- / h^+ .

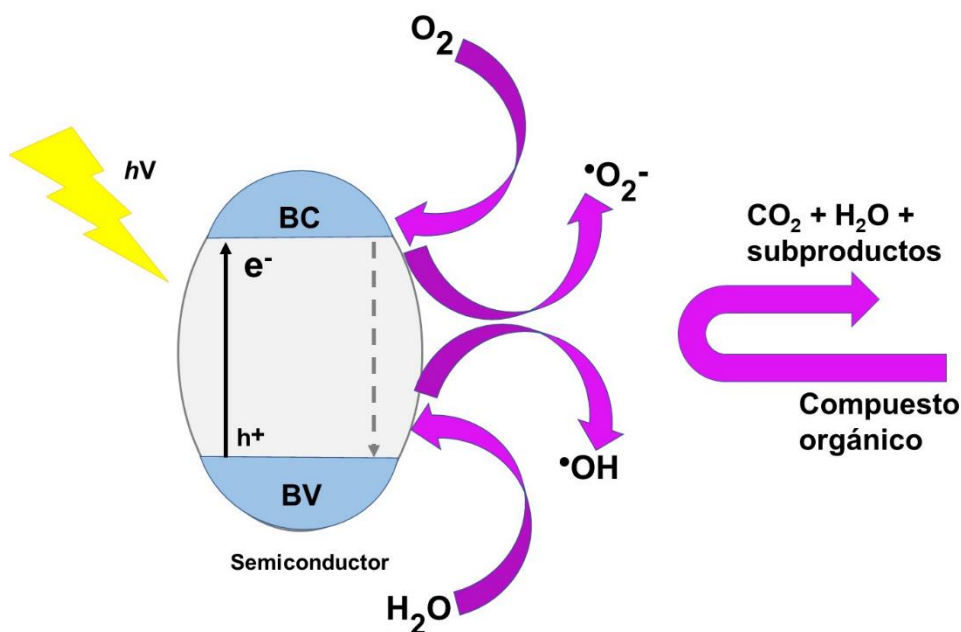


Figura 2. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula del semiconductor.

Los factores principales que influyen en la fotocatalisis heterogénea se listan a continuación:

- 1) Masa del catalizador (la velocidad de reacción es directamente proporcional a la masa del catalizador).
- 2) Longitud de onda (en base al valor de E_g del catalizador).
- 3) Concentración inicial del contaminante.
- 4) Temperatura.
- 5) Flujo radiante.

2.1.1 Semiconductores en fotocatalisis heterogénea

Un semiconductor es un material cuya conductividad depende de la energía térmica que se le aplique. Si la energía aplicada es baja, los e^- no se moverán de lugar (material aislante). Por el contrario, si la energía es lo suficientemente alta, los e^- se trasladarán de la BV a la BC, generando h^+ que pueden ser llenados por otro e^- (material conductor).

Existen diferentes tipos de semiconductores, los intrínsecos y los extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son aquellos que consisten en un solo tipo de elemento en su composición, mientras que los extrínsecos (o dopados) son materiales con impurezas en su estructura.

Los semiconductores extrínsecos se dividen en 2 tipos, semiconductores tipo N y tipo P. Los semiconductores tipo N suelen ser dopados con elementos pentavalentes, por lo tanto, deben su conductividad a un exceso de e^- (los e^- de las impurezas y los e^- liberados al aplicar energía térmica); los e^- son los portadores de carga mayoritarios. Por otro lado, en los semiconductores tipo P, usualmente son dopados con elementos trivalentes; los portadores de carga mayoritarios son los h^+ (26).

2.1.2. TiO_2 como fotocatalizador

El TiO_2 es un sólido blanco químicamente estable que se encuentra en la naturaleza en fase anatasa, rutilo y brookita. Su punto de fusión es de 1 843 °C. De estas fases, la anatasa y la brookita son meta-estables, mientras que la rutilo es la más estable. Generalmente, la fase rutilo se forma a partir de la fase anatasa por calentamiento, y su transformación está asociada con el aumento en el tamaño de partícula o por la presencia de defectos en la red cristalina. Debido a esto, en ocasiones se reporta la existencia de ambas fases cristalinas en la estructura (11).

Las fases anatasa y rutilo son las más estudiadas en la fotodegradación de contaminantes, generación de hidrógeno y reducción de CO_2 . La fase anatasa tiene una E_g de 3.2 eV, mientras que la rutilo de 3.02 eV. Estos valores corresponden a $\lambda = 384$ y 410 nm, respectivamente, lo que implica que absorben energía en una región muy limitada del espectro electromagnético (11).

2.1.3. Dopaje

Al dopar un semiconductor, se producen imperfecciones o defectos en la red cristalina. Estos se clasifican en defectos geométricos y a su vez, en defectos puntuales. Estos defectos pueden ser vacancias o la introducción de átomos distintos de la red original, ya sea de forma intersticial o sustitucional. Cuando se habla de vacancias, se refiere al espacio o hueco que queda al remover un átomo en cierta posición de la red cristalina (27,28).

Por otro lado, los átomos en posición intersticial se incorporan en los espacios que quedan entre los átomos que conforman la red, mientras que los átomos sustitucionales reemplazan un átomo de la estructura cristalina. En ambos casos, la red es distorsionada debido a la diferencia de tamaño de los átomos, generando campos elásticos de tracción o compresión (27).

2.2. Química computacional

La química computacional (o química teórica) representa fenómenos químicos a través de modelos matemáticos utilizando como herramienta una

computadora, con el fin comprender y predecir dichos fenómenos mediante aproximaciones. La química computacional se puede utilizar para modelar un sistema antes de reproducirlo a nivel laboratorio para saber si es viable, además de que puede brindar información a nivel molecular que de forma experimental sería difícil de obtener (29).

En este campo es posible estudiar la geometría molecular, la energía de las moléculas y estados de transición, así como la reactividad e interacciones. También es posible obtener espectros de Infrarrojo, Ultravioleta Visible y de Resonancia Magnética Nuclear. En relación con la termodinámica, se pueden obtener energías internas, energía de Gibbs, así como valores de entalpía y entropía (29,30). El tiempo de resolución (costo computacional) de un sistema dependerá de la complejidad de la molécula, el nivel de teoría y de la capacidad de la computadora (29).

2.3. Métodos *ab initio*

Los métodos *ab initio* (del latín “desde el inicio”) son cálculos basados en la ecuación de Schrödinger (ecuación 14); parten de la mecánica cuántica sin incluir datos experimentales. Dicha ecuación es la base para los cálculos teóricos, que describe la probabilidad de encontrar un e^- (descrito como una onda) en cierta posición. En la ecuación, H es el operador hamiltoniano, Ψ es la función de onda y E la energía.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (14)$$

Dado que la ecuación de Schrödinger solo ha sido resuelta para sistemas con un solo e^- , para resolver sistemas con más e^- se usan aproximaciones matemáticas (29).

Una limitación de los métodos *ab initio* es el tamaño de la molécula a modelar, aún en computadoras potentes. Los métodos semi-empíricos (aquellos que combinan teoría y datos experimentales) pueden modelar moléculas grandes, pero requieren muchos recursos computacionales (30).

2.3.1. Aproximación de Hartree-Fock

La aproximación más común en los métodos *ab initio* es la de Hartree-Fock (HF), en la que se obtiene un promedio del efecto de repulsión al considerar la repulsión coulombica $e^- - e^-$. Este tipo de cálculo es variacional, es decir, que las energías aproximadas calculadas son iguales o mayores que la energía exacta. Las unidades de las energías son Hartrees (E_h ; 1 Hartree = 27.2116 eV) (29).

La ventaja de esta aproximación es que separa la ecuación de Schrodinger en ecuaciones más simples para obtener una función de onda para cada sistema, en este caso corresponde a un orbital y la energía del orbital, en donde el orbital describe el comportamiento de un e^- interactuando en una nube electrónica (29).

En el método de HF, generalmente se usan funciones que son combinaciones de orbitales de tipo Gaussiano (GTO), así que, la función de onda se forma a partir de la combinación de orbitales atómicos o funciones base.

Un conjunto de funciones base es un grupo de funciones que describen la forma de los orbitales en un átomo. El conjunto base se representa con la ecuación 15, en donde Y_{lm} da la simetría al orbital (s, p, d, etc.), $\exp(-r^2)$ es una función primitiva Gaussiana, mientras que C_{ij} (coeficiente de contracción) y el exponente ζ_{ij} se obtienen de bases de datos de funciones estándar y se mantienen constantes durante el cálculo (29).

$$\varphi = Y_{lm} \sum_i C_i \sum_j C_j e^{-\zeta_{ij} r^2} \quad (15)$$

Con las funciones Gaussianas se obtienen las simetrías de los orbitales s, p, d, f, etc. Al combinar todos los orbitales, se obtienen los orbitales moleculares (29).

Es importante elegir el conjunto de funciones base adecuado, ya que de este depende la precisión del cálculo y el tiempo que se requiera para ejecutarlo (29).

Para una molécula, la función calcula una energía para cada orbital y su respectiva interacción y se obtiene un nuevo set de orbitales, y así consecutivamente. El proceso se repite hasta que las energías se mantienen constantes (ciclo de auto-consistencia, SCF por sus siglas en inglés), o, dicho en otras palabras, que el cálculo converge (29).

El método de HF tiene variaciones dependiendo de si el sistema tiene e⁻ apareados (sistemas de capa cerrada) o desapareados (sistemas de capa abierta), conocidas como método de HF restringido (RHF) o no-restringido (UHF), respectivamente. Para los sistemas de capa abierta, se toma en cuenta la contaminación del spin, que es un tipo de error derivado de la polarización del spin (29).

Cabe destacar que los cálculos de HF no toman en cuenta la interacción e⁻ - e⁻ (correlación), sino la interacción entre el e⁻ y el núcleo del átomo. Debido a esto, algunos métodos emplean la correlación como factor de corrección, ya que mejora la precisión del cálculo de energías y la obtención de geometrías moleculares (29).

2.4. Teoría del Funcional de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es un método clasificado como *ab initio* que se basa en calcular la energía de una molécula a partir de la densidad electrónica (31). Este método parte de los teoremas de Hohenberg y

Kohn, los cuales establecen que 1) a cada sistema de partículas interactuantes con un potencial externo V_{ext} le corresponde una densidad única (es decir, V_{ext} es el funcional de la densidad) y que 2) se puede definir un funcional global en función de la densidad (31). Por otro lado, de acuerdo con Kohn y Sham, la densidad electrónica es una combinación de funciones base, a partir de las cuales se generan los orbitales de Kohn-Sham que describen el comportamiento de los e^- en una molécula, y cuya densidad electrónica es la que se utiliza para calcular las energías (29).

La ventaja de los cálculos de DFT es que las integrales de las repulsiones coulombicas solo se realizan en función de la densidad electrónica, además de que se puede incluir correlación en el cálculo. Esto hace que los cálculos sean más rápidos y precisos que los cálculos de HF (29).

Entre las aproximaciones en DFT se encuentran las aproximaciones de densidad local (LDA) y de densidad local del spin (LSDA), las cuales se emplean para calcular la estructura de bandas de los materiales. Otros métodos más complejos utilizan la densidad electrónica y su gradiente, llamados métodos de corrección de gradiente. También existen métodos híbridos que combinan funcionales de otros métodos con cálculos de HF, siendo estos los más precisos (29).

2.5. Funcionales

Un funcional es la función de otra función. En DFT, la función es la densidad, y su funcional es la energía. El funcional de correlación-intercambio (E_{xc}) es lo que da el carácter de aproximación. En la Tabla 1 se describen algunos de los funcionales utilizados en los cálculos de DFT (32).

Tabla 1. Funcionales de correlación-intercambio

Funcional	Característica
Aproximación de densidad localizada (LDA)	Solo para densidad electrónica
Aproximación de gradiente generalizado (GGA)	Corrección de funcionales LDA con el gradiente de densidad $\nabla\rho$
Meta-GGA	Corrección de funcionales GGA con la densidad de energía cinética τ
Funcionales híbridos	Combinación de integral de intercambio de HF con funcionales GGA en proporción constante

2.5.1. Funcional B3LYP

Los funcionales híbridos (32), también denominados como híper-GGA (31), son aquellos que unen la integral de intercambio de HF (energías de intercambio de los sistemas de e^- interactuantes) con funcionales tipo GGA de intercambio (energías de intercambio de sistemas de e^- no interactuantes) en diferentes proporciones (ecuación 16); esto en base al método de conexión adiabática (ACM) (32).

$$E_x = \int_0^1 d\lambda E_x^\lambda \approx E_x^{GGA} + \lambda(E_x^{HF} - E_x^{GGA}) \quad (16)$$

Los funcionales híbridos son una forma de determinar el valor intermedio entre la energía de intercambio del funcional GGA y la integral de HF, es decir, no funcionan como un parámetro de corrección de los funcionales de intercambio (32).

Un ejemplo de funcional híbrido Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) es el primer funcional híbrido, desarrollado en 1993. Este funcional utiliza 3 parámetros para conectar entre la integral de intercambio de HF, el funcional Becke (como corrección a la energía de intercambio, B o B88) y el funcional LYP (de correlación de energía). Esta “mezcla” reduce las sobreestimaciones de las energías de enlace que se pueden generar debido a la falta de interacciones de intercambio B (31,32). En la ecuación 17, $a_1 = 0.2$, $a_2 = 0.72$ y $a_3 = 0.81$, son los parámetros semiempíricos.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_1(E_{xc}^{HF} - E_x^{LDA}) + a_2\Delta E_x^{B88} + a_3(E_c^{LYP} - E_c^{VWN-LDA}) \quad (17)$$

2.5.2. Funcional RPBE

El funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) es un funcional de tipo GGA de intercambio. Un funcional GGA de intercambio (ecuación 18) mejora la reproducibilidad de las propiedades en zonas con baja/alta densidad de gradiente, ya que en esta zona no hay condiciones físicas fundamentales para el intercambio de energía (32). Dado que la constante K_σ se expresa de forma adimensional con el parámetro χ_σ (en donde $\nabla\rho_\sigma =$ gradiente de densidad) (ecuación 19), las diferencias entre los funcionales que han surgido son con base en la dependencia del parámetro K_σ en χ_σ (32).

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} d^3r \quad (18)$$

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (19)$$

El funcional PBE (1996) es una reformulación del funcional PW91, el cual a su vez es la reformulación del funcional B88 (1988). El funcional B88 es uno de los primeros funcionales cuya característica principal es la alta reproducibilidad de energías de intercambio, sin embargo, solo toma en cuenta como parámetro la interacción lejos del núcleo de los átomos (32). Por lo tanto, el funcional PW91 reformula dicho funcional para cumplir todas las condiciones físicas fundamentales que sean posibles (ecuación 20).

Debido a la complejidad del sistema, el funcional PBE simplifica al funcional PW91 empleando solamente 2 constantes fundamentales ($\mu = 0.21951$ y $\kappa = 0.804$) y en donde la forma de la ecuación se aproxima a la obtención de una constante (K_{σ}) (ecuación 21) (32). El funcional revisado PBE (RPBE) tiene la misma base que el funcional PBE, la única diferencia son los valores de μ y κ (0.967 y 0.235, respectivamente) (32); dicho cambio en los valores se realizó para mejorar los cálculos de sistemas periódicos (31).

$$K_{\sigma}^{PW91} = K_{\sigma}^{LDA} \left[\frac{1 + 6\zeta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}}{1 + 6\zeta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma} + 0.004 x_{\sigma}^4 / (48\pi^2)^{2/3}} + \frac{(0.2743 - 0.1508 \exp[-100 x_{\sigma}^2 / (48\pi^2)^{2/3}]) x_{\sigma}^2 / (48\pi^2)^{2/3}}{1 + 6\zeta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma} + 0.004 x_{\sigma}^4 / (48\pi^2)^{2/3}} \right] \quad (20)$$

$$K_{\sigma}^{PBE} = K_{\sigma}^{LDA} \left[1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu x_{\sigma}^2 / (48\pi^2)^{2/3}} \right] \quad (21)$$

2.6. Nivel de teoría

La precisión del cálculo está dada por el nivel de teoría, el cual está descrito por el funcional y el conjunto de funciones base utilizado. Para identificarlo, se utilizan diferentes notaciones. Una muy utilizada es la del conjunto de bases de Pople, identificada con la notación 6-31G.

En esta notación se describe a los orbitales internos como una contracción de 6 GTO primitivos, mientras que a los orbitales de valencia como 2 contracciones (una con 3 GTO primitivos y la otra con uno solo). La notación puede modificarse agregando asteriscos o signos de (+) para indicar funciones de polarización o difusión, las cuales ayudan a que sea más fácil modelar la función de onda y disminuir la energía variacional, así como cambiar las energías de las geometrías (29).

Capítulo 3

Metodología

3.1. Construcción de los catalizadores

Se partió de un agregado de 6 moléculas de TiO_2 optimizado al nivel de teoría RPBE 6-31G** por García-Pastrana (15). Para modelar el catalizador dopado sustitucionalmente, se sustituyó un átomo de O por un átomo de N o C en la estructura original mediante el software Gabedit (33), evaluando diferentes números de coordinación para el átomo de O (1, 2 y 3) para determinar en qué zona del catalizador era más estable el dopaje.

3.2. Construcción de las especies involucradas

Se modeló la molécula de CH_2O , las especies reactivas $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{O}_2^-$, intermediarios reportados durante la degradación de CH_2O de acuerdo con Chen *et al.* (15), y CO_2 y agua como productos de degradación mediante el software Gabedit.

3.3. Construcción de los sistemas propuestos

Los sistemas catalizador-intermediario (Tabla 2) se modelaron agregando cada intermediario de reacción sobre el catalizador utilizando el software Packmol. Para ello, se emplearon las coordenadas cartesianas de las moléculas optimizadas (Figura 3) y se generaron geometrías aleatoriamente, con el fin de realizar una búsqueda configuracional y obtener el acomodo del sistema de reacción más estable.

Tabla 2. Sistemas catalizador-intermediario

TiO_2	N-TiO_2	C-TiO_2
$\text{TiO}_2 + \text{C}_2\text{HO}_{(\text{ads})}$	$\text{N-TiO}_2 + \text{C}_2\text{HO}_{(\text{ads})}$	$\text{C-TiO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})}$
$\text{TiO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})} + \cdot\text{OH}$	$\text{N-TiO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})} + \cdot\text{OH}$	$\text{C-TiO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})} + \cdot\text{OH}$
$\text{TiO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})} + \cdot\text{O}_2^-$	$\text{N-TiO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})} + \cdot\text{O}_2^-$	$\text{C-TiO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_{(\text{ads})} + \cdot\text{O}_2^-$
$\text{TiO}_2 + \text{ác. fórmico}$	$\text{N-TiO}_2 + \text{ác. fórmico}$	$\text{C-TiO}_2 + \text{ác. fórmico}$
$\text{TiO}_2 + \text{DOM}$	$\text{N-TiO}_2 + \text{DOM}$	$\text{C-TiO}_2 + \text{DOM}$
$\text{TiO}_2 + \text{CHO}_2^-$	$\text{N-TiO}_2 + \text{CHO}_2^-$	$\text{C-TiO}_2 + \text{CHO}_2^-$
$\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{N-TiO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{C-TiO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$
$\text{TiO}_2 + \text{CO}_2$	$\text{N-TiO}_2 + \text{CO}_2$	$\text{C-TiO}_2 + \text{CO}_2$
$\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{N-TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C-TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

```

Abrir  [icon] TiO2-CH2O-radOH
~/packmolPruebas

# Interaccion CTiO2 con CH2O y rad OH

seed 826070

tolerance 2.0
filetype xyz
output T-F0H30.xyz

structure 2optRPBCH20.xyz
number 1
inside cube 0. 0. 0. 7.
end structure

structure 6T-RPB.xyz
number 1
inside cube 0. 0. 0. 7.
end structure

structure RadOH-RPB.xyz
number 1
inside cube 0. 0. 0. 7.
end structure

```

Figura 3. Hoja de entrada de Packmol.

3.4. Optimización

La optimización de todas las especies y de los catalizadores se llevó a cabo mediante el software ORCA (34), empleando los niveles de teoría B3LYP/6-31G** y RPBE/6-31G**, además se verificó que las estructuras optimizadas son mínimos energéticos mediante análisis vibracional. Las condiciones para el modelado fueron 298.15 K y 1 atm. En la Figura 4 se muestra un ejemplo de hoja de entrada con las coordenadas generadas en el software Gabedit y las instrucciones para la optimización.

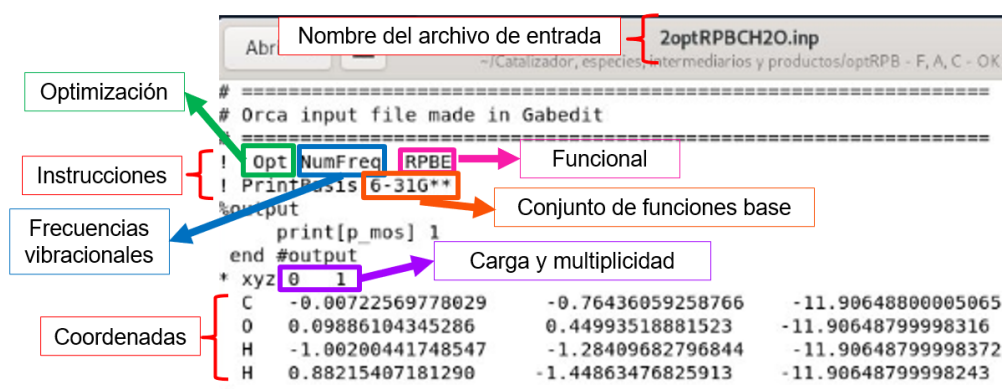


Figura 4. Ejemplo de hoja de entrada generada en Gabedit.

3.5. Validación del método

Las longitudes y ángulos de enlace del catalizador (TiO₂) y las especies modeladas y optimizadas (CH₂O, CO₂, H₂O) se obtuvieron visualizando las moléculas en el software Jmol. Los valores de las frecuencias vibracionales se obtuvieron del análisis vibracional posterior a la optimización. Los datos obtenidos se compararon con datos experimentales registrados en el NIST y se calculó el % de error relativo de acuerdo con la ecuación 22 para validar el método. Se compararon los resultados obtenidos con los niveles de teoría B3LYP/6-31G** y RPBE/6-31G**.

$$\%E = \frac{(\text{valor teórico} - \text{valor experimental})}{\text{valor experimental}} \quad (22)$$

3.6. Análisis de las reacciones del proceso de degradación

Sabiendo que el proceso de degradación comienza una vez que el contaminante es adsorbido sobre el catalizador, se evaluó la entalpía de adsorción (ΔH_{ads}) y reacción (ΔH_r) en base a las energías de formación obtenidas para cada sistema con el fin de determinar la factibilidad termodinámica de las etapas del proceso, haciendo uso de las ecuaciones 23 y 24:

$$\Delta H_{ads} = H_{f(molécula+6TiO_2)} - (H_{f(6TiO_2)} + H_{f(molécula)}) \quad (23)$$

$$\Delta H_r = \sum n_i H_{f(productos)} - \sum n_i H_{f(reactivos)} \quad (24)$$

Donde H_f es la entalpía de formación y n el número de moles.

Finalmente, se compararon los resultados obtenidos con los catalizadores dopados con los del TiO_2 sin dopar.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Validación del método

En las tablas 3-5 se presentan los % de error (%E) de los parámetros de las moléculas optimizadas a los niveles de teoría B3LYP/6-31G** y RPBE/6-31G** con respecto a los valores reportados en el NIST.

Tabla 3. %E para CH₂O a diferentes niveles de teoría

Parámetro	Reportada	B3LYP/6-31G**		RPBE/6-31G**	
		Calculada	%E	Calculada	%E
Frecuencias vibracionales (cm ⁻¹)	1167	1199.3	2.7678	1146.74	-1.7361
	1249	1272.53	1.8839	1231.28	-1.4187
	1500	1551.69	3.4460	1508.43	0.5620
	1746	1846.45	5.7532	1781.72	2.0458
	2782	2895.62	4.0841	2802.65	0.7423
	2843	2950.75	3.7900	2842.01	-0.0348
%E promedio			3.6208		0.0267
Distancia (A)					
C-H	1.11	1.11	0	1.12	0.9009
C-O	1.21	1.21	0	1.22	0.8264
%E promedio			0		0.8637
Ángulo (grados, °)					
H-C-H	116.13	115.2	0.8008	114.8	-1.1453
H-C-O	121.9	122.4	0.4102	122.6	0.5742
%E promedio			0.6055		-0.2855

Tabla 4. %E para CO₂ a diferentes niveles de teoría

		B3LYP/6-31G**		RPBE/6-31G**	
		Calculada	%E	Calculada	%E
Parámetro	Reportada				
Frecuencias vibracionales (cm ⁻¹)	667	645.61	-3.2069	614.21	-7.9145
	1333	1369.32	2.7247	1309.4	-1.7704
	2349	2433.68	3.6049	2363.06	0.5986
%E promedio			1.0409		-3.0288
Distancia (Å)					
C-O	1.162	1.17	0.6885	1.18	1.5491
Ángulo (grados, °)					
O-C-O	180	180	0	180	0

Tabla 5. %E para H₂O a diferentes niveles de teoría

		B3LYP/6-31G**		RPBE/6-31G**	
		Calculada	%E	Calculada	%E
Parámetro	Reportada				
Frecuencias vibracionales (cm ⁻¹)	1595	1661.02	4.1392	1642.55	2.9812
	3657	3797.15	3.8324	3685.41	0.7769
	3756	3912.59	4.1691	3803.36	1.2609
%E promedio			4.0469		1.6730
Distancia (Å)					
H-O	0.958	0.97	1.2526	0.97	1.2526
Ángulo (grados, °)					
H-O-H	104.48	104	-0.4594	102.7	-1.7037

Si bien hay sobre- e infra-estimación en algunos valores calculados, de acuerdo a la literatura, esta tendencia se presenta especialmente al trabajar con niveles de teoría bajos (35), como el empleado en este estudio. Como se puede observar, ambos niveles de teoría presentan %E promedio < 5%, lo cual es aceptable y valida los métodos. Por lo tanto, los métodos B3LYP/6-31G** y RPBE/6-31G** son aceptables para la predicción de geometrías moleculares.

En la literatura, en comparación con el B3LYP/6-31G**, el método RPBE/6-31G** destaca por su precisión y reproducibilidad (32). En este estudio, el método RPBE/6-31G** es el más preciso y, por lo tanto, el método seleccionado para optimizar el resto de las moléculas.

4.2. Modelado de sistemas de adsorción y de degradación

En la Tabla 6 se presentan los valores de H_f de los catalizadores y moléculas de interés después de modelar y optimizar con el nivel de teoría RPBE/6-31G** considerando diferentes números de coordinación para el átomo de oxígeno sustituido. Si bien en la Tabla 6 se observa que la diferencia entre las H_f para cada configuración es mínima, el número de coordinación 3 (es decir, el átomo de oxígeno está enlazado a otros 3 átomos en la estructura) tiene una H_f ligeramente más negativa, tanto para el caso del dopaje con C como con N, por lo tanto, se eligió este número de coordinación para realizar el dopaje.

Tabla 6. Dopaje de TiO₂

Átomo dopante	Núm. de coordinación	H_f (Eh)
C	1	-5962.5767
	2	-5962.5518
	3	-5962.5845
N	1	-5979.3188
	2	-5979.3052
	3	-5979.3741

Con las entalpías de cada especie (Tabla 7) y las entalpías de los sistemas catalizador-CH₂O (Tabla 8), y empleando la ecuación 23, se calcularon las ΔH_{ads} con el fin de determinar si es posible que las especies de interés sean adsorbidas en la superficie del catalizador.

Tabla 7. Valores de H_f de los catalizadores, intermediarios y especies reactivas optimizadas

Molécula	H_f (Eh)
TiO ₂	-5999.9079
C-TiO ₂	-5962.5845
N-TiO ₂	-5979.3741
CH ₂ O	-114.4730
CO ₂	-188.5728
H ₂ O	-76.3872
DOM	-189.5734
H ₂ CO ₃	-264.7953
Ac. fórmico	-189.7217
CH ₂ O ⁻	-189.1494
•OH ⁻	-75.7098
•O ₂ ⁻	-150.2858

El primer paso del proceso de degradación fotocatalítica, es la adsorción de la molécula inicial sobre la superficie del material, esto para asegurar que hay buena interacción entre el contaminante y el catalizador. En la Tabla 8 se observa que, si bien los valores de ΔH_{ads} son exotérmicos empleando cualquiera de los 3 agregados de TiO₂, es más favorecido termodinámicamente el proceso de adsorción sobre los catalizadores dopados que en el material sin dopar.

Tabla 8. Diferencia de entalpía de adsorción de CH₂O en la superficie de TiO₂, C-TiO₂ y N-TiO₂

Sistema	H_f sistema (Eh)	ΔH_{ads} (Eh)
TiO₂ + CH₂O	-6114.3955	-0.0146
CTiO₂ + CH₂O	-6077.0631	-0.0383
NTiO₂ + CH₂O	-6093.8635	-0.0163

Posterior a la adsorción de la molécula inicial, se sabe que el catalizador es irradiado con fotones para activarlo y que empiecen a generarse las especies reactivas que se encargarán de degradar el contaminante. Debido a que en cada estudio se proponen diferentes rutas e intermediarios, se modelaron algunas etapas de la degradación de CH₂O con base en trabajos experimentales (15,21).

En la Tabla 9 se detallan las interacciones entre los catalizadores con las especies reactivas e intermediarios, así como CO₂ y H₂O como productos de degradación. Todos los sistemas propuestos son termodinámicamente factibles, destacando los sistemas con TiO₂ dopado con valores más exotérmicos en comparación con el TiO₂ sin dopar.

Como era de esperarse, la adsorción de CH₂O se ve favorecida al agregar átomos de C o N a la estructura del material. Por otro lado, de acuerdo a la literatura, al dopar el TiO₂ el valor de E_g disminuye, favoreciendo que el material sea más activo en un rango más amplio de longitudes de onda del espectro y con mejor actividad fotocatalítica (13,36).

En los resultados presentados de la Tabla 9, se observa que las ΔH_{ads} de los sistemas con C-TiO₂ son más negativas que las de los sistemas con N-TiO₂, por lo tanto, el C-TiO₂ es el catalizador con mejor desempeño fotocatalítico.

Tabla 9. Diferencia de entalpía de adsorción de intermediarios y especies reactivas en la superficie de TiO₂, C-TiO₂ y N-TiO₂

Sistema	H _f sistema (Eh)	ΔH _{ads} (Eh)
TiO ₂ + CH ₂ O _(ads) + •OH	-6190.3556	-0.2650
TiO ₂ + CH ₂ O _(ads) + •O ₂ ⁻	-6264.8337	-0.1670
TiO ₂ + DOM	-6189.4982	-0.0169
TiO ₂ + ácido fórmico	-6189.6493	-0.0197
TiO ₂ + CHO ₂ ⁻	-6189.1196	-0.0623
TiO ₂ + H ₂ CO ₃	-6264.7847	-0.0816
TiO ₂ + CO ₂	-6188.4841	-0.0035
TiO ₂ + H ₂ O	-6076.3490	-0.0539
TiO ₂ + H ₂ O +CO ₂	-6264.8830	-0.0151
C-TiO ₂ + CH ₂ O _(ads) + •OH	-6153.0154	-0.2808
C-TiO ₂ + CH ₂ O _(ads) + •O ₂ ⁻	-6227.5485	-0.2378
C-TiO ₂ + DOM	-6152.1748	-0.0495
C-TiO ₂ + ácido fórmico	-6152.3144	-0.0409
C-TiO ₂ + CHO ₂ ⁻	-6151.8535	-0.1522
C-TiO ₂ + H ₂ CO ₃	-6227.5211	-0.1740
C-TiO ₂ + CO ₂	-6151.1298	-0.0052
C-TiO ₂ + H ₂ O	-6038.9568	-0.0177
C-TiO ₂ + H ₂ O +CO ₂	-6227.5426	-0.0307
N-TiO ₂ + CH ₂ O _(ads) + •OH	-6169.8901	-0.3332
N-TiO ₂ + CH ₂ O _(ads) + •O ₂ ⁻	-6244.3470	-0.2141
N-TiO ₂ + DOM	-6168.9630	-0.0154
N-TiO ₂ + ácido fórmico	-6169.1139	-0.0180
N-TiO ₂ + CHO ₂ ⁻	-6168.6305	-0.1069
N-TiO ₂ + H ₂ CO ₃	-6244.3394	-0.1700
N-TiO ₂ + CO ₂	-6167.9519	-0.0050
N-TiO ₂ + H ₂ O	-6055.7837	-0.0223
N-TiO ₂ + H ₂ O +CO ₂	-6244.3725	-0.0383

Dado que el sistema C-TiO₂ es el más factible termodinámicamente, es el que se utilizará para proponer el mecanismo de degradación.

En el sistema C-TiO₂, es mucho más factible la interacción de los radicales •OH con el CH₂O y el catalizador, en comparación con los radicales •O₂⁻. Por lo tanto, el mecanismo de degradación se planteará tomando en cuenta a los radicales •OH como especies responsables de la degradación.

Con base en la literatura consultada y en los intermediarios reportados, se propusieron 3 rutas de degradación del CH₂O, los cuales se presentan en la Tabla 10, mientras que en la Figura 5 se observa el diagrama de energías de las rutas propuestas.

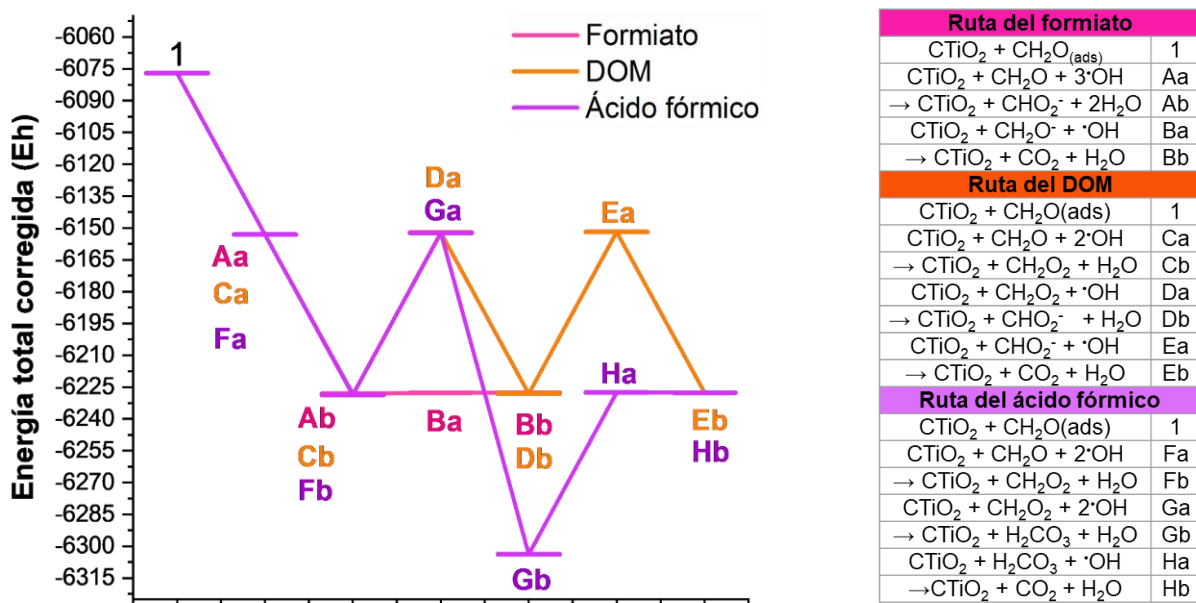


Figura 5. Diagramas de energía de las rutas de degradación.

En la Figura 5 se observa que la ruta del formiato es la que requiere de menos energía para llevarse a cabo. En la ruta del DOM se observa que los cambios de energía para pasar de un paso a otro son constantes, mientras que la ruta del ácido fórmico se trata de una reacción endotérmica y, por lo tanto, implica mayor energía para llegar a los productos finales.

De acuerdo a la Tabla 10, las rutas del formiato y del DOM son viables, siendo la más directa la ruta del formiato. Sin embargo, de acuerdo al valor de ΔH_r , es más factible que el radical ·OH se una a la molécula de CH₂O para formar DOM y a partir de este se forme formiato (CH₂O⁻), el cual finalmente se mineralizará a CO₂ y H₂O. Esta ruta coincide con las propuestas de los trabajos teóricos-experimentales de Chen *et al.* (15) y Li *et al.* (17), en los que degradaron CH₂O con Cu-TiO₂ y TiO₂/g-C₃N₄ como fotocatalizadores.

La ruta del ácido fórmico, que coincide con lo propuesto por Feng *et al.* (21), implica la formación de H₂CO₃, requeriría más energía para poder romper la molécula hasta mineralizar.

Tabla 10. Mecanismos de degradación de CH₂O mediante C-TiO₂.

Ruta del formiato	ΔH_r (E_h)
CH ₂ O + ·OH → CH ₂ O ⁻ + H ₂ O	-0.3216
HCOO ⁻ + ·OH → CO ₂ + H ₂ O	-0.1008
Ruta del DOM	
CH ₂ O _(ads) + ·OH → CH ₂ O ₂ + H ₂ O	-0.0681
CH ₂ O ₂ + ·OH → CHO ₂ ⁻ + H ₂ O	-0.2535
HCOO ⁻ + ·OH → CO ₂ + H ₂ O	-0.1008
Ruta del ácido fórmico	
CH ₂ O + ·OH → HCOOH + H ₂ O	-0.2164
HCOOH + ·OH → H ₂ CO ₃ + H ₂ O	-0.0412
H ₂ CO ₃ + ·OH → CO ₂ + H ₂ O	75.5450

Capítulo 5

Conclusiones

RPBE/6-31G** es el método más adecuado para la predicción de geometrías moleculares, dado que los %E < 5% y de esta forma el método está validado. El nivel de teoría B3LYP/6-31G** es menos preciso que RPBE/6-31G** para la obtención de parámetros geométricos.

El modelado teórico de los sistemas catalizador-especies al nivel de teoría RPBE/6-31G** sugiere que la adsorción y degradación con los catalizadores dopados es más factible termodinámicamente que con el material sin dopar. De los dos materiales dopados, el mejor es el C-TiO₂.

La ruta de degradación más viable es a través de la formación de DOM y su posterior fragmentación a formiato y finalmente CO₂ y H₂O, la cual coincide con trabajos teóricos-experimentales en donde se han utilizado otros catalizadores de TiO₂ (15, 17).

Referencias

1. Anand SS, Philip BK, Mehendale HM. Volatile Organic Compounds. In: Encyclopedia of Toxicology: Third Edition. Elsevier; 2014. p. 967–70.
2. World Health Organization Regional Office for Europe SELECTED POLLUTANTS [Internet]. 2017 Jan 1. Available from: www.euro.who.int
3. Cerón-Bretón JG, Cerón-Bretón RM, Kahl JDW, Ramírez-Lara E, Aguilar-Ucán CA, Montalvo-Romero C. Carbonyls in the urban atmosphere of Monterrey, Mexico: sources, exposure, and health risk. *Air Qual Atmos Health*. 2017 Jan 1;10(1):53–67.
4. Diario Oficial de la Federación. Norma Oficial Mexicana NOM-010-STPS-2014, Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral-Reconocimiento, evaluación y control. Diario Oficial de la Federación. 2014. p. 1–73.
5. He F, Jeon W, Choi W. Photocatalytic air purification mimicking the self-cleaning process of the atmosphere. *Nat Commun*. 2021 Dec 1;12(1):1–4.
6. Pierre P. A brief survey of the practicality of using photocatalysis to purify the ambient air (indoors or outdoors) or air effluents. *Appl Catal B*. 2019;245:770–6.
7. Domènech X, Jardim WF, Litter MI. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. 2001;(August 2016):3–26.
8. Stefan MI. Edited by Mihaela I Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. 2019.
9. Chen T, Foo C, Tsang SCE. Interstitial and substitutional light elements in transition metals for heterogeneous catalysis. Vol. 12, *Chemical Science*. Royal Society of Chemistry; 2021. p. 517–32.
10. Pi A, Atkowska, Janus M, Szymá Nski K, Mozia S. C-,N-and S-Doped TiO₂ Photocatalysts: A Review. *Catalysts*. 2021;11(144):1–56.
11. Patil SB, Basavarajappa PS, Ganganagappa N, Jyothi MS, Raghu A V., Reddy KR. Recent advances in non-metals-doped TiO₂ nanostructured photocatalysts for visible-light driven hydrogen production, CO₂ reduction and air purification. *Int J Hydrogen Energy*. 2019 May 21;44(26):13022–39.
12. Chng E, Sahrin N, Nawaz R, Kait C, Lee S. Glycerol-assisted sol-gel synthesis of nitrogen-doped titanium dioxide for visible-light-driven photodegradation of indoor gaseous formaldehyde. *Journal of science and technology*. 2021;4(2):17–31.

13. Luo L, Yao W, Yuan R, Shi W, Jin X, Hu J. Synthesis of submicron-sized carbon-doped TiO₂ for photodegradation of formaldehyde from wood-based panels. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing Ltd; 2021. p. 1–8.
14. Chung KH, Kim BJ, Park YK, Kim SC, Jung SC. Photocatalytic properties of amorphous n-doped TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation. *Catalysts*. 2021 Aug 1;11(1010):1–10.
15. Chen M, Wang H, Chen X, Wang F, Qin X, Zhang C. High-performance of Cu-TiO₂ for photocatalytic oxidation of formaldehyde under visible light and the mechanism study. *Chemical Engineering Journal*. 2020 Jun 15;390(124481):1–8.
16. Rosas-Garcia VM, Garcia-Pastrana A, Saenz-Tavera IDC. Theoretical Modeling of Photocatalytic Degradation Mechanism of Ethylene over TiO₂. *IEEE Trans Nanobioscience*. 2022 Jan 1;21(1):144–8.
17. Li Q, Zhang S, Xia W, Jiang X, Huang Z, Wu X, et al. Surface design of g-C₃N₄ quantum dot-decorated TiO₂(001) to enhance the photodegradation of indoor formaldehyde by experimental and theoretical investigation. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2022 Apr 1;234(113411):1–11.
18. Liu JY, Gong XQ, Alexandrova AN. Mechanism of CO₂ Photocatalytic Reduction to Methane and Methanol on Defected Anatase TiO₂ (101): A Density Functional Theory Study. *Journal of Physical Chemistry C*. 2019 Feb 14;123(6):3505–11.
19. Basera P, Saini S, Arora E, Singh A, Kumar M, Bhattacharya S. Stability of non-metal dopants to tune the photo-absorption of TiO₂ at realistic temperatures and oxygen partial pressures: A hybrid DFT study. *Sci Rep*. 2019 Dec 1;9(1):1–13.
20. Negi C, Kandwal P, Rawat J, Sharma M, Sharma H, Dalapati G. Carbon-doped titanium dioxide nanoparticles for visible light driven photocatalytic activity. *Appl Surf Sci*. 2021 Jul 15;554(149553):1–13.
21. Feng G, Hu M, Wu B, Shi S, Yuan S, Li Y. Hydrogenated Amorphous Titania with Engineered Surface Oxygen Vacancy for Efficient Formaldehyde and Dye Removals under Visible-Light Irradiation. *Nanomaterials*. 2022 Mar 1;12(742):1–21.
22. Hammer B, Hansen LB, No JK. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals.
23. Bukheet Hassan A H. Density Function Theory B3LYP/6-31G**Calculation of Geometry Optimization and Energies of Donor-Bridge-Acceptor Molecular System. Vol. 4, Research Article International Journal of Current Engineering and Technology Accepted. 2014.

24. Deák P, Aradi B, Frauenheim T, Janzén E, Gali A. Accurate defect levels obtained from the HSE06 range-separated hybrid functional. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 2010 Apr 12;81(15).
25. Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today.* 1999;53(1):115–29.
26. Navasquillo-Hervás J. Tema 3: Semiconductores. Valencia, España;
27. Del U, Miren A, Romero G, Guisasola NM. Imperfecciones de la red cristalina [Internet]. Available from: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/dislocations/index.php>
28. Facultad Regional Rosario. Metalografía y tratamientos térmicos: defectos reticulares. [Internet]. Consultado el 25/05/23. Disponible en: https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/Defectos_reticulares_v2.pdf
29. Young DC. Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems. Wiley; 2001. 381 p.
30. Lewars EG. Computational Chemistry Introduction to the theory and application of molecular and quantum mechanics. Editorial Springer, segunda edición. 2011. ISBN: 978-90-481-3860-9
31. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. Editorial Wiley, segunda edición. 2007.
32. Tsunead T. Density Functional Theory in Quantum Chemistry. Editorial Springer Japan. 2014 ISBN: 978-4-431-545824-9
33. Allouche AR. Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J Comput Chem.* 2011 Jan 15;32(1):174–82.
34. Neese F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci.* 2012 Jan;2(1):73–8.
35. Alanís-González PE. Predicción *in silico* de los mecanismos de la glicólisis de polietilentereftalato con sales de zinc como catalizadores: un estudio en DFT ω B97X-D4/def2-TZVP. Junio 2021. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de Nuevo León.
36. Li Y, Jiang Y, Peng S, Jiang F. Nitrogen-doped TiO₂ modified with NH₄F for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under blue light-emitting diodes. *J Hazard Mater.* 2010 Oct;182(1–3):90–6.
37. Shevlin SA, Woodley SM. Electronic and optical properties of doped and undoped (TiO₂)_n nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C.* 2010 Oct 21;114(41):17333–43.

38. Nagare BJ, Jaware S, Habale D, Chavan S. First-principles calculations of electronic and magnetic properties of carbon doped TiO₂ clusters. *Comput Mater Sci.* 2013;68:127–31.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Paola del Roble Mercado Oliva

Candidata para el Grado de
Maestra en Ciencias con Orientación en Química y Tecnología Ambiental

Tesis: MODELACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
FORMALDEHÍDO CON TIO_2 DOPADO CON N O C SUSTITUCIONALMENTE

Campo de estudio: Química computacional

Biografía:

Datos Personales: Nacida en San Nicolás de los Garza, Nuevo León el 19 de diciembre de 1998, hija de María del Roble Oliva Corral y Eleuterio Mercado Avilés, hermana de Osvaldo Eugenio Mercado Oliva.

Educación: Egresada de la Preparatoria #1 "Colegio Civil" y de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Grado obtenido Licenciado En Química Industrial.

Experiencia profesional: Control de calidad y auditorias en laboratorios de análisis de materia prima y producto terminado en VIAKEM, desde octubre 2018 hasta febrero del 2020.