



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Doctorado en Ciencias con mención en Química**

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE FURFURAL SOBRE  
ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA DE  $\text{SrTiO}_3$  Y PARCIALMENTE  
SUSTITUIDA  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu)**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de  
Concepción para optar al grado académico de Doctor en Ciencias con Mención  
en Química

POR

**FELIPE ANTONIO TOLEDO CARRASCO**

**Profesor Guía:** Dr. Eduardo Delgado Ramírez

**Profesor Co-Guía:** Dra. Ximena Zárate Bonilla

Septiembre 2022

Concepción, Chile



Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



*“La paciencia y perseverancia  
tienen un efecto mágico ante el  
que las dificultades desaparecen  
y los obstáculos se desvanecen”*

*John Quincy Adams*

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a Dios, por darme la fuerza infinita para disfrutar cada uno de los éxitos, satisfacciones y objetivos logrados durante el Doctorado. Pero también por afrontar con grandeza cada uno de los desafíos presentados. Todo este trabajo no fue solo posible gracias a la dedicación y perseverancia puesta en ello, sino también gracias al constante apoyo de mi madre Ana Carrasco Rivera, mi padre Fernando Toledo Rivera y mi hermano Juan Toledo Carrasco. Tengo la certeza Papá, que desde el cielo estás muy orgulloso una vez más por este logro personal y profesional.

Agradezco a mis profesores guías: Dr. Eduardo Delgado Ramírez y Dra. Ximena Zarate Bonilla, por disponer y utilizar los sistemas HPC (*High Performance Computing*), el apoyo brindado, consejos y confianza que depositaron en mí durante todo este camino. Vuestros conocimientos y soporte fueron pilares fundamentales para emprender y avanzar en este desafío de la Química Teórica. Agradezco también a la Dra. Gina Pecchi Sánchez por su confianza y apoyo brindado. Se extiende también estos agradecimientos a los Profesores Dra. Ana Montero Alejo, y Dr. Antonio Buljan Hernández por todo el apoyo otorgado durante toda esta etapa. Agradezco también el aporte de los miembros de la comisión Dr. Néstor Novoa Serrano y Dr. Alejandro Karelovic Burotto por sus observaciones y comentarios que permitieron perfeccionar aún más la presente tesis doctoral.

Agradezco infinitamente a mi compañero de Laboratorio, Ignacio Lizana Bastías, por su amistad, compañía, y por hacer más ameno el trabajo en todo este camino. Me llevo los mejores recuerdos de todas las experiencias y por cierto, destaco tu altruismo; cualidades difíciles de encontrar en el entorno científico.

Finalmente, agradezco a la beca de Doctorado Nacional ANID 21180277 y al Núcleo Milenio: Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable (CSC). Extiendo los agradecimientos a la Universidad de Chile, pues esta investigación fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NLHPC (ECM-02).

## TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
CONSTANTES .....	xiv
RESUMEN .....	xv
ABSTRACT .....	xvi
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1-16</b>
1.1 Panorama energético mundial .....	1
1.2 Biomasa y furfural como molécula modelo del <i>bio-oil</i> .....	2
1.3 Perovskitas.....	6
1.4 Estudios teóricos sobre la adsorción de furfural.....	8
1.4.1 Perovskitas sustituidas y estudios de adsorción .....	14
<b>CAPÍTULO 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....</b>	<b>17-18</b>
2.1 Planteamiento de la tesis.....	17
2.1.1 Hipótesis .....	17
2.1.2 Objetivo general .....	18
2.1.3 Objetivos específicos.....	18
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....</b>	<b>19-48</b>
3.1 La química computacional como herramienta para la comprensión de sistemas químicos y ecuación de Schrödinger .....	19
3.1.1 La teoría del funcional de la densidad (DFT).....	22
3.1.2 Funcionales de intercambio y correlación.....	25
3.2 Estudio conformacional del adsorbato .....	26
3.3 Adsorción de furfural sobre estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> mediante un modelo de clúster.....	28
3.3.1 Modelamiento del clúster de la estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> .....	28
3.3.2 Modelamiento de los clústeres de las estructuras parcialmente sustituidas con Co y Cu: SrM <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> (M: Co, Cu).....	31
3.3.3 Modelamiento de la interacción furfural – modelo de Perovskita.....	34
3.3.4 Evaluación de la transferencia de carga mediante el método NBO .....	36

3.4 Generalidades de los cálculos para sólidos cristalinos .....	37
3.4.1 Sólidos cristalinos, periodicidad y base de ondas planas .....	37
3.4.2 Pseudopotenciales.....	39
3.4.3 Adsorción de furfural sobre estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> mediante un modelo de <i>slab</i> .....	40
3.4.4 Densidad de estados .....	43
3.4.5 Modelo de <i>slab</i> e interacción furfural - superficie .....	44
3.4.6 Corrección del momento dipolar generado por las condiciones de periodicidad .....	45
3.4.7 Evaluación de la transferencia de carga mediante el análisis poblacional de Löwdin (LPA) .....	47
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>49-117</b>
4.1 Análisis conformacional del furfural.....	49
4.2 Adsorción de furfural sobre estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> mediante un modelo de clúster.....	55
4.2.1 Modelamiento del clúster de SrTiO <sub>3</sub> .....	55
4.2.2 Modelos de interacción furfural – superficie sobre el clúster de SrTiO <sub>3</sub> .....	56
4.2.3 Evaluación de la transferencia de carga mediante el método NBO .....	64
4.3 Estudio del efecto de la incorporación de un metal en el modelo de clúster de SrTiO <sub>3</sub> : Sustitución de titanio(IV) por cobalto y cobre(II) SrM <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> (M: Co, Cu) .....	66
4.3.1 Modelamiento de la estructura tipo perovskita parcialmente sustituida con cobalto SrCo <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	66
4.3.2 Modelos de interacción furfural – superficie sobre el clúster de SrCo <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	68
4.3.3 Evaluación de la transferencia de carga mediante el método NBO .....	76
4.4 Estudio del efecto de la incorporación de un metal en el modelo de clúster de SrTiO <sub>3</sub> : Sustitución de titanio(IV) por cobre(II) SrCu <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	79
4.4.1 Modelamiento de la estructura tipo perovskita parcialmente sustituida con cobre SrCu <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	79
4.4.2 Modelos de interacción furfural – superficie sobre el clúster de SrCu <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	80
4.4.3 Evaluación de la transferencia de carga mediante el método NBO .....	85

4.5 Comparación de las energías de adsorción de furfural sobre las superficies de SrTiO <sub>3</sub> y parcialmente sustituidas con Co y Cu: SrM <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> (M: Co, Cu).....	88
4.6 Adsorción de furfural sobre estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> mediante un modelo de <i>slab</i> .....	91
4.6.1 Estudio de convergencia para la estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> ....	91
4.6.2 Densidad de estados de la estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> .....	94
4.6.3 Modelamiento del <i>slab</i> .....	97
4.6.4 Correcciones al momento dipolar artificial generado por las condiciones de periodicidad .....	99
4.6.5 Modelos de interacción furfural – superficie sobre el <i>slab</i> de SrTiO <sub>3</sub> ...	101
4.6.6 Evaluación de la transferencia de carga mediante el análisis poblacional de Löwdin (LPA) .....	109
4.6.6.1 Cálculo de las cargas de Löwdin para el adsorbato y la superficie aislada .....	109
4.6.6.2 Cálculo de las cargas de Löwdin para las estructuras del furfural adsorbido más estables .....	111
4.7 Comparación entre los resultados obtenidos por las metodologías de clúster y <i>slab</i> .....	113
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES</b> .....	118-124
5.1 Conclusiones.....	118
5.2 Proyecciones.....	122
<b>CAPÍTULO 6. PRODUCTIVIDAD</b> .....	125-126
6.1 Publicaciones .....	125
6.2 Presentaciones en congresos y actividades de difusión científica.....	125
6.3 Talleres, cursos y otras actividades .....	126
<b>CAPÍTULO 7. REFERENCIAS</b> .....	127-138
<b>CAPÍTULO 8. ANEXOS</b> .....	139-156

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Constante de celda y factor de tolerancia de Goldschmidt ( $\tau$ ) de la estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> .....	30
<b>Tabla 2.</b> Cargas NBO para el OO- <i>cis</i> furfural y el OO- <i>trans</i> furfural.....	51
<b>Tabla 3.</b> Distancias de interacción adsorbato – superficie del clúster de SrTiO <sub>3</sub> (Å) para las estructuras más estables del furfural adsorbido .....	60
<b>Tabla 4.</b> Longitudes de enlace del OO- <i>cis</i> y OO- <i>trans</i> furfural antes y después de la adsorción sobre el clúster de SrTiO <sub>3</sub> .....	61
<b>Tabla 5.</b> Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para las estructuras del OO- <i>cis</i> y OO- <i>trans</i> furfural adsorbido sobre el clúster de SrTiO <sub>3</sub> .....	62
<b>Tabla 6.</b> Cargas NBO de los átomos señalados para el OO- <i>cis</i> furfural, OO- <i>trans</i> furfural, superficie y las estructuras más estables del furfural adsorbido .....	64
<b>Tabla 7.</b> Distancias de interacción adsorbato– superficie (Å) del clúster de SrCo <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> para las estructuras más estables del furfural adsorbido.....	73
<b>Tabla 8.</b> Longitudes de enlace del OO- <i>cis</i> y OO- <i>trans</i> furfural antes y después de la adsorción sobre el clúster de SrCo <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	75
<b>Tabla 9.</b> Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para las estructuras del OO- <i>cis</i> y OO- <i>trans</i> furfural adsorbido sobre el clúster de SrCo <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	75
<b>Tabla 10.</b> Cargas NBO de los átomos señalados para el OO- <i>cis</i> furfural, OO- <i>trans</i> furfural, superficie y las estructuras más estables del furfural adsorbido .....	77
<b>Tabla 11.</b> Distancias de interacción adsorbato– superficie (Å) del clúster de SrCu <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> para las estructuras más estables del furfural adsorbido.....	83
<b>Tabla 12.</b> Longitudes de enlace del OO- <i>cis</i> y OO- <i>trans</i> furfural antes y después de la adsorción sobre el clúster de SrCu <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	84
<b>Tabla 13.</b> Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para las estructuras del OO- <i>cis</i> y OO- <i>trans</i> furfural adsorbido sobre el clúster de SrCu <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	84
<b>Tabla 14.</b> Cargas NBO de los átomos señalados para el OO- <i>cis</i> furfural, OO- <i>trans</i> furfural, superficie y las estructuras más estables del furfural adsorbido .....	86
<b>Tabla 15.</b> Energías de adsorción para las estructuras del OO- <i>cis</i> y OO- <i>trans</i> furfural sobre las superficies de SrTiO <sub>3</sub> y parcialmente sustituidas SrM <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> (M: Co, Cu) .	88
<b>Tabla 16.</b> Constante de celda calculada mediante la ecuación de estado de Birch–Murnaghan para la estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> .....	93
<b>Tabla 17.</b> <i>Band gap</i> calculado, teórico de referencia y experimental expresado en eV, para la estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> .....	96
<b>Tabla 18.</b> Distancias de interacción adsorbato– superficie (Å) para las estructuras del furfural adsorbido más estables sobre el <i>slab</i> de SrTiO <sub>3</sub> .....	104



<b>Tabla 19.</b> Longitudes de enlace del OO- <i>cis</i> y OO- <i>trans</i> furfural antes y después de la adsorción sobre el <i>slab</i> de SrTiO <sub>3</sub> .....	108
<b>Tabla 20.</b> Cargas de Löwdin para el OO- <i>cis</i> furfural y OO- <i>trans</i> furfural.....	110
<b>Tabla 21.</b> Cargas de Löwdin para el modelo de <i>slab</i> de la estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> .....	110
<b>Tabla 22.</b> Comparación de las cargas de Löwdin de la principal interacción (Ti-O <sub>1</sub> ) de las estructuras del OO- <i>cis</i> y OO- <i>trans</i> furfural adsorbido.....	111
<b>Tabla 23.</b> Comparación entre las condiciones de modelamiento para el estudio de la adsorción de furfural sobre SrTiO <sub>3</sub> parcialmente sustituidas SrM <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> (M: Co, Cu) .....	114
<b>Tabla 24.</b> Análisis comparativo de las energías de adsorción obtenidas para las estructuras tipo perovskitas de SrTiO <sub>3</sub> , con otros sistemas catalíticos reportados en literatura.....	117



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructuras químicas de los distintos constituyentes de la biomasa: <b>a)</b> Celulosa, <b>b)</b> Hemicelulosa, <b>c)</b> Lignina .....	2
<b>Figura 2.</b> Proceso de deshidratación de xilano para la obtención del furfural .....	3
<b>Figura 3.</b> Posibles rutas de conversión del furfural .....	4
<b>Figura 4.</b> Estructura tipo perovskita del tipo $ABO_3$ .....	6
<b>Figura 5.</b> Representación del fenómeno de adsorción.....	9
<b>Figura 6.</b> Modos de adsorción del furfural sobre una superficie metálica .....	10
<b>Figura 7.</b> Configuraciones de adsorción de furfural <b>a)</b> Menos favorable sobre $MoO_2(100)$ , <b>b)</b> Más favorable sobre $MoO_2(111)$ .....	11
<b>Figura 8.</b> Migración del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo (R-OH) del guaiacol hacia el furfural adsorbido.....	12
<b>Figura 9.</b> Estructura del 2-propanol adsorbido sobre la estructura tipo perovskita de $SrTiO_3(001)$ .....	12
<b>Figura 10.</b> Estructura del glicerol adsorbido sobre el modelo de clúster de $SrTiO_3$ ....	13
<b>Figura 11.</b> Métodos de la química computacional (Elaboración propia) .....	19
<b>Figura 12.</b> Representación de la interacción repulsiva electrón-electrón y atracción electrón-núcleo (Elaboración propia) .....	21
<b>Figura 13.</b> Confórmeros del furfural: <b>a)</b> OO- <i>cis</i> furfural, <b>b)</b> OO- <i>trans</i> furfural (Elaboración propia).....	26
<b>Figura 14.</b> Representación de un modelo de clúster. Plano xz. (Elaboración propia)..	28
<b>Figura 15.</b> Celda unitaria para la estructura tipo perovskita de $SrTiO_3$ : <b>a)</b> Vista frontal, <b>b)</b> Vista en perspectiva, Plano xy. (Elaboración propia).....	29
<b>Figura 16.</b> Modelo de clúster genérico para las estructuras tipo perovskitas parcialmente sustituidas $SrM_xTi_{1-x}O_3$ (M: Co, Cu). Plano xy (Elaboración propia).....	32
<b>Figura 17.</b> Modelo de sustitución parcial de Ti(IV) por Co(II) utilizado por Carlotto y <i>col.</i> en el estudio de la adsorción de CO, NO y $O_2$ (25 % de cobertura de Co(II) en la primera capa atómica) .....	33
<b>Figura 18.</b> Representación esquemática de la aproximación del Pseudopotencial (Elaboración propia).....	39
<b>Figura 19.</b> Representación genérica de un modelo de <i>slab</i> .....	40
<b>Figura 20.</b> Perfil de energía total de una estructura cristalina en función de la constante de celda a (Å). Ajuste por la ecuación de estado de Birch-Murnaghan .....	42
<b>Figura 21.</b> Perfil de densidad de estados (DOS) .....	43

<b>Figura 22.</b> Potencial de diente de sierra o “ <i>sawtooth</i> ” aplicado a un modelo de <i>slab</i> (Elaboración propia) .....	46
<b>Figura 23.</b> Perfil de potencial electrostático $V(z)$ para un modelo de <i>slab</i> genérico de 3 capas atómicas (Elaboración propia) .....	47
<b>Figura 24.</b> Análisis conformacional del furfural, con el barrido de energía conformacional realizado a partir de la estructura del <b>a)</b> OO- <i>cis</i> , <b>b)</b> OO- <i>trans</i> furfural (Elaboración propia) .....	50
<b>Figura 25.</b> Perfil de barrera de energía rotacional entre los conformeros OO- <i>cis</i> y OO- <i>trans</i> furfural (Elaboración propia).....	50
<b>Figura 26.</b> Mapas de potencial electrostático para el <b>a)</b> OO- <i>cis</i> y <b>b)</b> OO- <i>trans</i> furfural (Elaboración propia). .....	52
<b>Figura 27.</b> Átomos seleccionados de las conformaciones <b>a)</b> OO- <i>cis</i> y <b>b)</b> OO- <i>trans</i> furfural para evaluar los modos de adsorción con la superficie de la perovskita de SrTiO <sub>3</sub> (Elaboración propia) .....	53
<b>Figura 28.</b> Orbitales moleculares del OO- <i>cis</i> furfural: <b>a)</b> HOMO (izquierda) y <b>b)</b> LUMO (derecha) (Elaboración propia).....	54
<b>Figura 29.</b> Orbitales moleculares del OO- <i>trans</i> furfural: <b>a)</b> HOMO (izquierda) y <b>b)</b> LUMO (derecha) (Elaboración propia).....	54
<b>Figura 30.</b> Modelo de clúster con superficie terminada en TiO <sub>2</sub> de la estructura tipo perovskita de SrTiO <sub>3</sub> <b>a)</b> Vista superior, Plano xy, <b>b)</b> Vista frontal, Plano xz. (Elaboración propia).....	56
<b>Figura 31.</b> Estructuras iniciales del OO- <i>cis</i> furfural sobre el clúster de SrTiO <sub>3</sub> . Plano xz. (Elaboración propia) .....	57
<b>Figura 32.</b> Estructuras iniciales del OO- <i>trans</i> furfural sobre el clúster de SrTiO <sub>3</sub> . Plano xz. (Elaboración propia) .....	58
<b>Figura 33.</b> Estructuras del furfural adsorbido más estable de <b>a)</b> OO- <i>cis</i> furfural, <b>b)</b> OO- <i>trans</i> furfural sobre el clúster de SrTiO <sub>3</sub> . Plano xz. (Elaboración propia) .....	59
<b>Figura 34.</b> Modelo de clúster optimizado para SrCo <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> . Plano xy. (Elaboración propia).....	67
<b>Figura 35.</b> Estructuras iniciales del OO- <i>cis</i> furfural sobre el clúster de SrCo <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> . Plano xz. (Elaboración propia) .....	69
<b>Figura 36.</b> Estructuras iniciales del OO- <i>trans</i> furfural sobre el clúster de SrCo <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> . Plano xz. (Elaboración propia) .....	70
<b>Figura 37.</b> Estructuras más estables del <b>a)</b> OO- <i>cis</i> furfural y <b>b)</b> OO- <i>trans</i> furfural adsorbido sobre el clúster de SrCo <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> . Plano xz. (Elaboración propia) .....	72
<b>Figura 38.</b> Estructura del tiofeno adsorbido sobre la superficie de TiO <sub>2</sub> (001) con vacancia de oxígeno.....	73

<b>Figura 39.</b> Modelo de clúster optimizado para $\text{SrCu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Plano xy. (Elaboración propia).....	79
<b>Figura 40.</b> Estructuras más estables del <b>a)</b> OO- <i>cis</i> furfural y <b>b)</b> OO- <i>trans</i> furfural sobre el clúster de $\text{SrCu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Plano xz. (Elaboración propia) .....	81
<b>Figura 41.</b> Estructura del furfural adsorbido sobre la estructura tipo perovskita de $\text{LaMnO}_3$ .....	82
<b>Figura 42.</b> Perfil de convergencia de la energía por átomo (eV/ átomo) v/s <b>a)</b> energía de corte (Ry), <b>b)</b> Malla de puntos <i>k</i> para la estructura tipo perovskita de $\text{SrTiO}_3$ (Elaboración propia).....	92
<b>Figura 43.</b> Ajuste mediante la ecuación de estado de Birch–Murnaghan para la estructura tipo perovskita de $\text{SrTiO}_3$ (Elaboración propia).....	93
<b>Figura 44.</b> Densidad de estados proyectada por átomos (PDOS) de la estructura tipo perovskita de $\text{SrTiO}_3$ (Elaboración propia).....	95
<b>Figura 45.</b> <b>a)</b> Representación del modelo de <i>slab</i> para la estructura tipo perovskita de $\text{SrTiO}_3$ , Plano xz, <b>b)</b> Vista superior del modelo de <i>slab</i> , Plano xy. (Elaboración propia) .....	98
<b>Figura 46.</b> Perfil de potencial electrostático $V(z)$ para el <i>slab</i> de 3 capas atómicas de $\text{SrTiO}_3$ (Elaboración propia).....	100
<b>Figura 47.</b> Perfil de potencial electrostático $V(z)$ para el <i>slab</i> de 3 capas atómicas de $\text{SrTiO}_3$ con el OO- <i>cis</i> furfural (Elaboración propia).....	101
<b>Figura 48.</b> Representación esquemática de la rotación del OO- <i>cis</i> y OO- <i>trans</i> furfural paralelo al <i>slab</i> de $\text{SrTiO}_3$ . Plano xz. La flecha en naranja indica el sentido de la rotación, manteniendo fija la distancia $\text{O}_1\text{-Ti}_{22}$ (2,5 Å) (Elaboración propia) .....	103
<b>Figura 49.</b> Estructuras más estables del <b>a)</b> OO- <i>cis</i> furfural y <b>b)</b> OO- <i>trans</i> furfural sobre el modelo de <i>slab</i> de $\text{SrTiO}_3$ . Plano xz. (Elaboración propia).....	104
<b>Figura 50.</b> Estructura del OO- <i>cis</i> furfural: Ti – Anillo aromático inicial sobre el <i>slab</i> de $\text{SrTiO}_3$ en: <b>a)</b> Vista frontal, Plano xz, <b>b)</b> Vista en perspectiva, Plano xy. (Elaboración propia) .....	106
<b>Figura 51.</b> Estructura del OO- <i>cis</i> furfural: Ti – Anillo aromático adsorbido sobre el <i>slab</i> de $\text{SrTiO}_3$ en: <b>a)</b> Vista frontal, Plano xz, <b>b)</b> Vista en perspectiva, Plano xy. (Elaboración propia) .....	106
<b>Figura 52.</b> Representación de la escalera de Jacob para los funcionales de intercambio y correlación. Adaptado del estudio de Sousa y <i>col.</i> ....	114
<b>Figura 53.</b> Estructura del OO- <i>cis</i> ácido furoico adsorbido sobre el <i>slab</i> de $\text{SrTiO}_3$ . Plano xz. (Elaboración propia) .....	123

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>B3LYP</b>	<i>Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr</i>
<b>BET</b>	<i>Método Brunauer-Emmett-Teller</i>
<b>CB</b>	<i>Conduction Band</i>
<b>CIF</b>	<i>Cystallographic Information File</i>
<b>DFT</b>	<i>Density Functional Theory</i>
<b>DOS</b>	<i>Density of States</i>
<b>DRIFT</b>	<i>Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy</i>
<b>DRS-UV</b>	<i>UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>
<b>DRX</b>	<i>Difracción de rayos-X</i>
<b>DTP</b>	<i>Desorción a temperatura programada</i>
<b>DTP-NH<sub>3</sub></b>	<i>Desorción a temperatura programada de amoniaco</i>
<b>GGA</b>	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
<b>HOMO</b>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
<b>HSE</b>	<i>Heyd-Scuseria-Ernzerhof</i>
<b>IBZ</b>	<i>Irreducible Brillouin zone</i>
<b>KS</b>	<i>Khon y Sham</i>
<b>LDA</b>	<i>Local Density Approximation</i>
<b>LEIS</b>	<i>Low Energy Ion Scattering</i>
<b>LPA</b>	<i>Löwdin Population analysis</i>
<b>LUMO</b>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<b>MS Modeling</b>	<i>Materials Studio Modeling</i>
<b>NBO</b>	<i>Natural Bond Orbital</i>
<b>PBE</b>	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
<b>PDOS</b>	<i>Partial Density of States</i>
<b>PES</b>	<i>Potential Energy Surface</i>
<b>PW91</b>	<i>Perdew-Wang 91</i>
<b>RTP</b>	<i>Reducción Térmica Programada</i>
<b>SCF</b>	<i>Self-consistent field</i>
<b>USPP</b>	<i>UltraSoft PseudoPotential</i>
<b>VB</b>	<i>Valence Band</i>
<b>VESTA</b>	<i>Visualization for Electronic and Structural Analysis</i>

**xCrySDen**  
**XPS**

*(X-window) Crystalline Structures and Densities*  
*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*



## CONSTANTES

**1 Ha**      27,2107 eV

**1 Ha**      627,503 kcal mol<sup>-1</sup>

**1 Ry**      13,605684 eV

**1 eV**      0,0367502 Ha



## RESUMEN

En esta tesis se estudia mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), la adsorción de furfural, un derivado de la biomasa, sobre la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$  y parcialmente sustituida  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu). Para el modelamiento de la adsorción, se utilizó un clúster y un *slab*, con los paquetes computacionales Gaussian 16 y *Quantum Espresso v6.3*, respectivamente.

En primer lugar, se realizó el estudio conformacional del furfural, encontrando dos posibles conformaciones de mínima energía: OO-*cis* y OO-*trans* furfural, con una diferencia entre ambas de 0,033 eV. Luego, se evaluaron múltiples configuraciones de adsorción del furfural sobre el modelo de superficie terminado en  $\text{TiO}_2$ , privilegiando la interacción de los oxígenos del adsorbato con la superficie. Tras el proceso de optimización por ambas metodologías, los resultados sugieren que las configuraciones de adsorción más favorables son aquellas en que el adsorbato está ligeramente inclinado con respecto a la superficie, donde la principal interacción es a través del átomo de oxígeno carbonílico del furfural, a distancias menores de 2,20 Å del titanio. Desde el punto de vista electrónico, los resultados mediante análisis de las cargas NBO (implementado en Gaussian 16) y mediante las cargas de Löwdin (implementado en *Quantum Espresso v6.3*), muestran una transferencia de carga desde el oxígeno carbonílico al átomo de titanio, sugiriendo la existencia predominante de la especie Ti(IV), responsable de la adsorción del furfural sobre la superficie.

En relación al efecto de la sustitución de Ti(IV) por Co(II) y Cu(II) en el modelo de clúster de  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu), los resultados sugieren que la presencia del metal y la vacancia de oxígeno, considerada como un defecto superficial intrínseco para estos materiales, influye notablemente en la estabilización del adsorbato sobre la superficie, particularmente a través de interacciones simultáneas del oxígeno carbonílico (para ambos confórmers) con los centros metálicos de cobalto y cobre, resultando en las energías de adsorción mayores en términos de valor absoluto en comparación con  $\text{SrTiO}_3$  (-2 eV).

Finalmente, los resultados obtenidos mediante las metodologías de clúster y de condiciones de borde periódico (*slab*), mostraron concordancia en las estructuras del furfural adsorbido. Por lo tanto, desde el punto de vista metodológico y en base a la información proporcionada por ambos enfoques de modelamiento, se concluye que son válidas para realizar futuras simulaciones que permitan estudiar a nivel atómico nuevos materiales que pueden ser potencialmente útiles como catalizadores para la producción de productos químicos de alto valor añadido derivados de la biomasa lignocelulósica.



## ABSTRACT

In this thesis, the adsorption of furfural, a biomass derivative, on SrTiO<sub>3</sub> and partially substituted SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu) perovskite-type structure is studied by density functional theory (DFT). For adsorption modeling, a cluster and slab were used, with Gaussian 16 and Quantum Espresso v6.3 computational packages, respectively.

Firstly, a conformational study of furfural was performed, finding two possible minimum energy conformations: OO-*cis* and OO-*trans* furfural, with a difference between them of 0.033 eV. Then, multiple furfural adsorption configurations were evaluated on the TiO<sub>2</sub>-terminated surface model, privileging the interaction of the adsorbate oxygens with the surface. After the optimization process by both methodologies, the results suggest that the most favorable adsorption configurations are those where in the molecular plane is slightly tilted with respect to the surface, where the main interaction with the surface is through the furfural carbonyl oxygen atom, at distances less than 2.20 Å from the titanium. From the electronic point of view, the results by NBO charge analysis (implemented in Gaussian 16) and by Löwdin charge analysis (implemented in Quantum Espresso v6.3) suggest a charge transfer from the carbonyl oxygen to the titanium atom, suggesting the predominant existence of the Ti(IV) species, responsible for the adsorption of furfural.

Regarding the effect of Ti(IV) substitution by Co(II) and Cu(II) in the SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu) cluster model, the results suggest that the metal and oxygen vacancy, considered as a surface defect for these materials, notably influences the stabilization of the adsorbate on the surface, particularly through simultaneous interactions of the carbonyl oxygen (for both conformers) with the cobalt and copper metal centers, resulting in higher adsorption energies in terms of absolute value compared to SrTiO<sub>3</sub> (-2 eV).

Finally, the results obtained by both the cluster and periodic edge conditions (slab) models converge to the same structures of the adsorbed furfural. Therefore, from the methodological point of view and based on the information provided by both modeling approaches, it is concluded that they are valid for future simulations to model new materials that can be potentially useful as catalysts for the production of high value-added chemical products derived from lignocellulosic biomass.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL

Desde hace siglos la mayor parte de las necesidades energéticas y químicas del ser humano son satisfechas con el uso de los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo). Estos combustibles fueron la base de la revolución industrial y por ende al crecimiento económico de los países desarrollados y emergentes. En particular, el petróleo ocupa un lugar destacado entre los combustibles, ya que se utiliza indistintamente como fuente energética, como también para obtener diferentes productos químicos de interés aplicado [1].

Sin embargo, en el actual escenario energético, el planeta enfrenta una serie de problemáticas de índole económico y ambiental, derivadas del uso intensivo y exclusivo del petróleo, siendo una de ellas la emisión de gases contaminantes como CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, sulfuros, entre otros, los cuales son responsables del efecto invernadero, calentamiento global y la lluvia ácida [1].

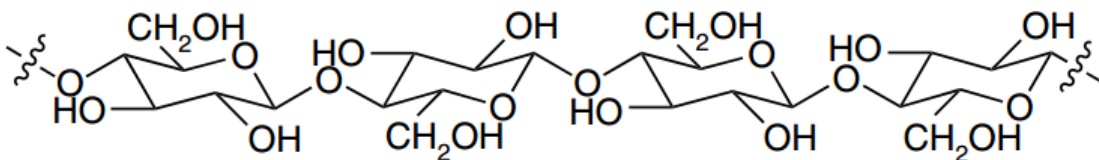
Además, el petróleo es un recurso fósil no renovable y las constantes fluctuaciones en los precios ha generado incertidumbre sobre su utilización en las próximas décadas. Por lo tanto, es necesario buscar nuevas fuentes alternativas de energía y que permitan a su vez la obtención de productos con similares características a los derivados del petróleo [2].

En este escenario, la biomasa proveniente de residuos agrícolas, animales, industriales y vegetales, constituyen una alternativa plausible para la obtención de diversos productos químicos y combustibles [3]. Es por ello que para las próximas décadas, se proyecta que el 25 % de los productos químicos provengan de la biomasa y con ello un aumento del 48 % en el consumo de combustibles líquidos [4].

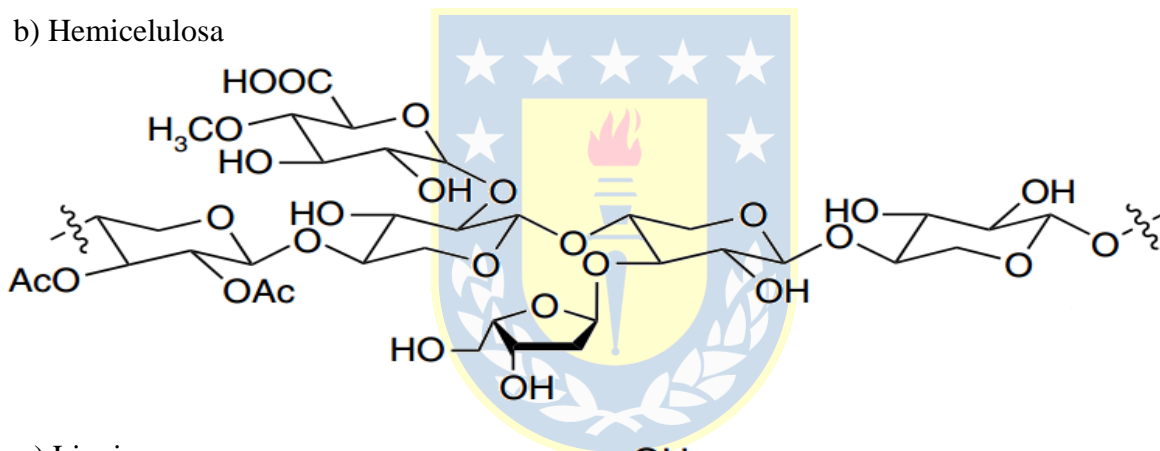
## 1.2 BIOMASA Y FURFURAL COMO MOLÉCULA MODELO DEL *BIO-OIL*

La biomasa es una materia prima de origen natural constituida por tres grandes fracciones: celulosa, hemicelulosa y lignina, cuyas estructuras se presentan en la Figura 1 [5]. Además, la biomasa posee algunos componentes minoritarios como materia inorgánica y agua (15-30 %) [6].

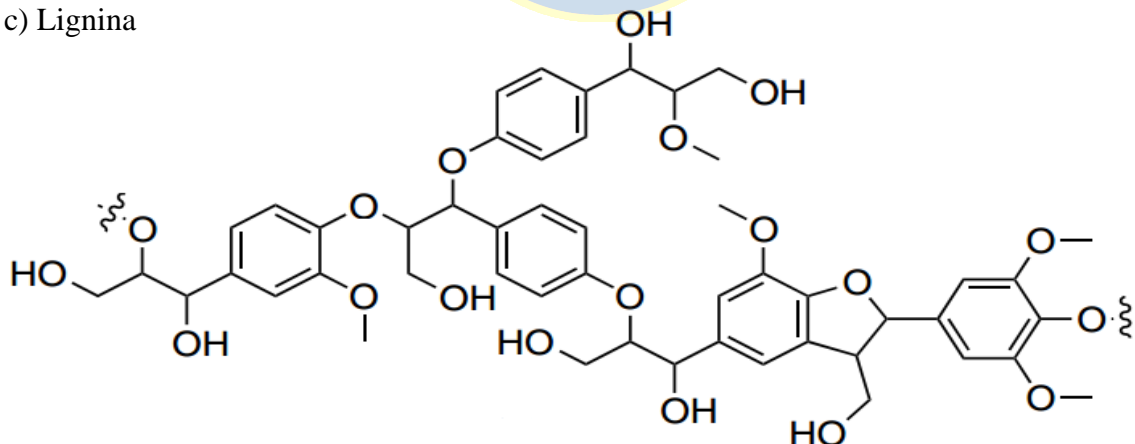
a) Celulosa



b) Hemicelulosa



c) Lignina



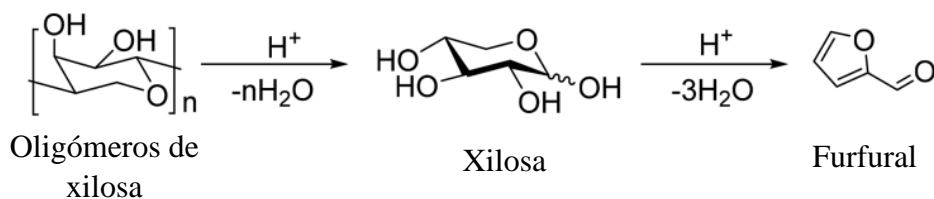
**Figura 1.** Estructuras químicas de los distintos constituyentes de la biomasa:

a) Celulosa, b) Hemicelulosa, c) Lignina [5].

La biomasa se puede someter a diferentes procesos, con el fin de obtener productos químicos y biocombustibles. Entre los procesos que se llevan a cabo para obtener dichos productos destacan: combustión, hidrólisis, gasificación, pirólisis y procesos bioquímicos [7,8]. Sin embargo, la obtención de un determinado producto dependerá de la tecnología y las condiciones de operación empleadas [9].

En particular, el proceso de pirólisis permite la obtención del *bio-oil* como producto mayoritario (60 %), además de carbón vegetal y una mezcla de gases, tales como metano ( $\text{CH}_4$ ), dihidrógeno ( $\text{H}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) [10]. La composición química del *bio-oil* es compleja, ya que contiene una alta cantidad de compuestos oxigenados cercanos al 40 % [11]. Por lo tanto, es posible encontrar una gran variedad de grupos funcionales tales como ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, furanos, terpenos, entre otros [12]. Es por esta razón que el *bio-oil* es altamente viscoso, corrosivo, y de bajo poder calorífico [12-15]. Por lo tanto, sus propiedades pueden ser mejoradas mediante reacciones de conversión catalítica [3], permitiendo obtener biocombustibles y productos químicos con un mayor valor agregado para la industria química [16].

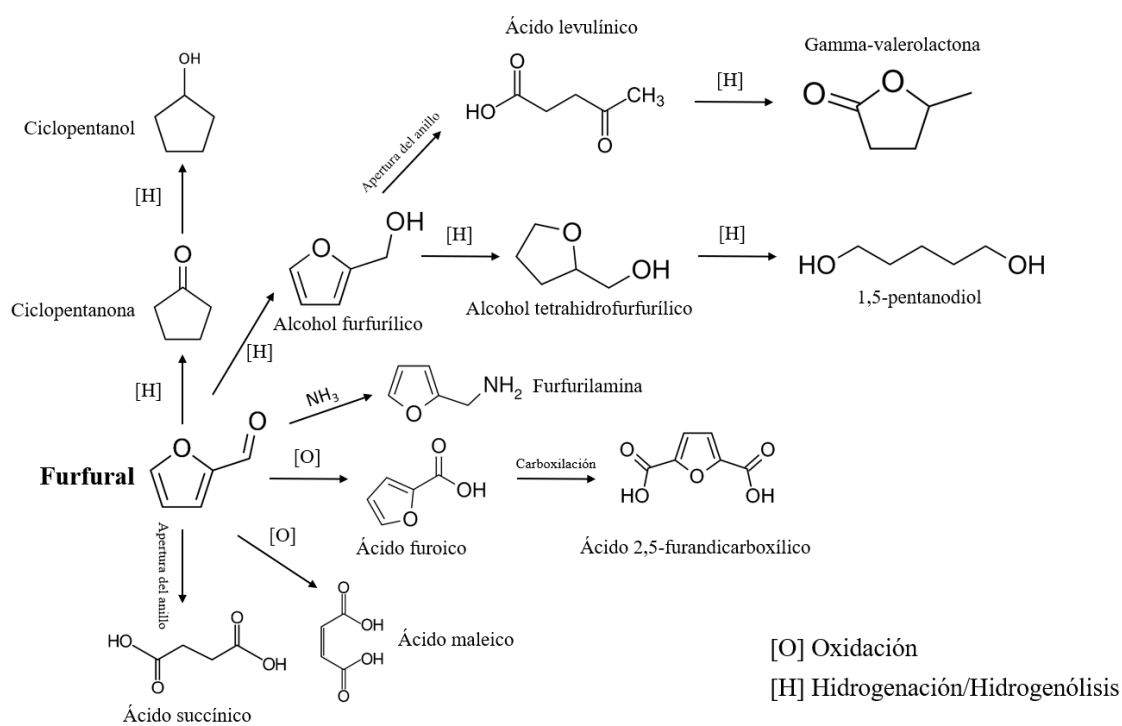
Dentro de los numerosos compuestos oxigenados que forman parte del *bio-oil*, se encuentra el Furano-2-carbaldehído, conocido como furfural ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ ), el cual se obtiene a partir de la pirólisis entre los 340 - 400 °C de la biomasa [17,18]. Sin embargo, también se puede obtener de la deshidratación ácida de la xilosa [19,20], como se muestra en la Figura 2 [21].



**Figura 2.** Proceso de deshidratación de xilano para la obtención del furfural [21].

El furfural es una molécula que través de procesos catalíticos heterogéneos puede generar diversos productos de interés en la industria química y de biocombustibles [22], tales como alcohol furfurílico (FOL), 2-metilfurano (2-MF), 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF) [23], ácido furoico [24],  $\gamma$ -valerolactona (GVL) [25], anhídrido maleico (MA) [26], entre otros.

En términos generales la conversión del furfural puede seguir diferentes rutas, tales como hidrogenación, hidrogenólisis, oxidación y apertura del anillo furánico como proponen Zhang y *col.* (Figura 3) [27].



**Figura 3.** Posibles rutas de conversión del furfural. Adaptado del estudio de Zhang y *col.* [27].

Para la obtención de los productos presentados en esta Figura, se han estudiado diferentes catalizadores. Por ejemplo, Toledo y *col.* [28] estudiaron la conversión de furfural utilizando catalizadores de  $\text{ReO}_x$  soportados sobre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En base a las medidas de actividad catalítica, se obtuvo alcohol furfurílico (FOL) como producto principal, seguido de 2-

metilfurano (2-MF) y otros productos minoritarios, tales como, furano y 2-metiltrahidrofurano (2-MTHF). Los investigadores encontraron que la actividad catalítica, está directamente relacionada con la reducción *in situ* del catalizador de  $\text{ReO}_x$  debido a la presión de hidrógeno utilizada (5 MPa) [28].

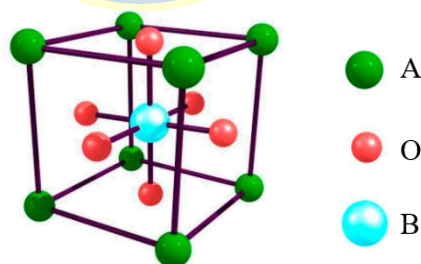
Sitthisa y Resasco [29] compararon la conversión de furfural sobre catalizadores de Ni, Cu y Pd soportados sobre  $\text{SiO}_2$ . Los investigadores encontraron que el catalizador de  $\text{Cu/SiO}_2$  tuvo alta selectividad hacia el alcohol furfúrico, lo que evidenció una ruta de hidrogenación del grupo carbonilo. En consecuencia, la conversión de furfural sobre el catalizador de  $\text{Cu/SiO}_2$ , implica preferentemente la interacción del grupo carbonilo con la superficie en lugar de la interacción planar del furfural con la superficie. En tanto que el catalizador de  $\text{Pd/SiO}_2$  forma preferentemente furano, lo cual sugiere una ruta de descarbonilación a altas temperaturas de reacción. Finalmente, para el caso del catalizador de  $\text{Ni/SiO}_2$  se obtuvieron productos de apertura tales como butanal, butanol y butano. Además, los autores encontraron que la conversión de furfural catalizada con  $\text{Cu/SiO}_2$ , siguió un modelo Langmuir-Hinshelwood, suponiendo una adsorción disociativa de hidrógeno en los sitios activos y que la reacción superficial es el paso determinante de velocidad [30].

Šivec y *col.* estudiaron la hidrogenación, hidrodeshidrogenación y la apertura del anillo furánico sobre catalizadores de  $\text{Pd/C}$ ,  $\text{Pt/C}$ ,  $\text{Re/C}$ ,  $\text{Ru/C}$ ,  $\text{Rh/C}$ ,  $\text{Ni/C}$  y  $\text{Cu/C}$  [31]. A pesar de las exhaustivas investigaciones de conversión de furfural con catalizadores metálicos, se debe señalar que a menudo se requieren altas cargas metálicas para llevar a cabo rutas de conversión que permitan obtener los productos de interés (Figura 3). Es por ello, que continuamente se están realizando grandes esfuerzos para explorar otros materiales que potencialmente puedan ser útiles en un proceso catalítico heterogéneo. En este contexto, los recientes avances en los métodos computacionales y experimentales han permitido el diseño y desarrollo de algunos

materiales con propiedades físicas específicas [32,33], como son las estructuras tipo perovskitas, generando un gran interés por realizar una exploración profunda de estos óxidos mixtos en el contexto de procesos catalíticos heterogéneos para derivados de la biomasa, los cuales por el momento no han sido ampliamente abordados. Finalmente, estos materiales han sido reportados en reacciones de combustión, oxidación, hidrogenación e hidrogenólisis de hidrocarburos, compuestos oxigenados, nitrogenados y sulfurados [34-39].

### 1.3 PEROVSKITAS

Las perovskitas son materiales con fórmula general  $ABO_3$  (**A**: Metal alcalino, alcalinotérreo o lantánido, **B**: metal de transición), cuya estructura ideal cúbica se presenta en la Figura 4. Como se observa, el átomo A se sitúa en los ocho vértices del cubo, el átomo B se ubica en el centro del cubo, y los átomos de oxígeno se ubican en la mitad de las aristas que unen los átomos los átomos B [40]. Las posiciones A pueden ser ocupadas por iones alcalinos, alcalinotérreos o de tierras raras, mientras que las posiciones B son ocupadas por metales de transición [35].



**Figura 4.** Estructura tipo perovskita del tipo  $ABO_3$  [40].

Una de las características que distingue estos materiales de los metales tradicionalmente reportados, es que los átomos A y B de la red cristalina, pueden ser sustituidos total o parcialmente, lo cual es una ventaja frente a catalizadores metálicos soportados.

Goldschmidt estableció un parámetro denominado factor de tolerancia ( $\tau$ ), el cual relaciona los radios iónicos de los metales y la estructura cristalina de la perovskita. Dicha relación está expresada mediante la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Ec. 1}$$

En la ecuación 1,  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  corresponden a los radios iónicos de los metales A, B y átomo de oxígeno respectivamente [41]. Para valores de  $\tau$  entre 0,75 a 1,00 se tiene una estructura cúbica ideal.

Debido a que son materiales versátiles desde el punto de vista estructural, las perovskitas presentan una gran variedad de propiedades físicas y químicas [42]. Particularmente la actividad catalítica de estos materiales se atribuye a la naturaleza de ambos cationes metálicos, y a la configuración electrónica de los orbitales d del átomo B [43-46]. Es así que se han reportado por ejemplo, estudios experimentales y teóricos con titanatos, zirconatos y tantalatos alcalinotérreos [47-49]. En este sentido, Salinas y *col.* [48] estudiaron el efecto de la naturaleza del átomo A en las estructuras tipo perovskitas de  $ATiO_3$  (A: Ca, Sr, Ba) para la reacción de oxidación catalítica del 2-(metiltio)-benzotiazol. Las medidas de actividad catalítica mostraron una mayor tasa de conversión del furfural para el catalizador de  $BaTiO_3$ , seguido de  $SrTiO_3$  y  $CaTiO_3$ . Los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización como difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR) y de reflectancia difusa UV-vis, entre otras, permitieron a los autores correlacionar la actividad catalítica con el radio iónico del catión A y el grado de cristalinidad. Es así que para el  $BaTiO_3$  (de mayor radio iónico), la mayor actividad catalítica se atribuyó a la menor extensión de fases segregadas, estabilidad estructural de la perovskita y movilidad de oxígeno en la red cristalina, lo cual



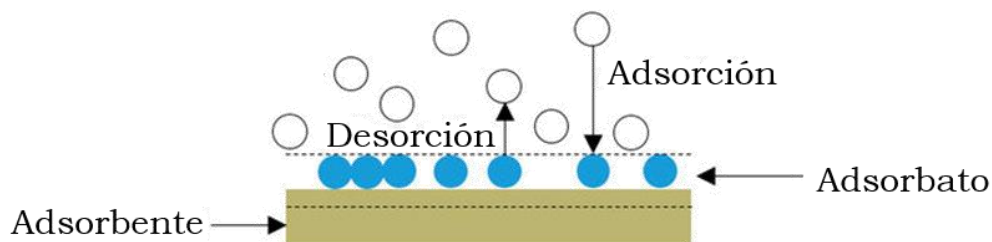
favorece la reacción de oxidación. Estos resultados son similares a los obtenidos por Marchena y *col.* [49], quienes estudiaron la reacción de oxidación de estireno a benzaldehído utilizando tantalatos alcalinos,  $ATaO_3$  (A: Li, Na, K), encontrando una mayor actividad catalítica para el  $KTaO_3$ , seguido de  $NaTaO_3$  y  $LiTaO_3$ .

Sayad y *col.* [50] estudiaron la reacción de hidrogenación de benzaldehído sobre perovskitas de  $CaTiO_3$  con diferentes composiciones químicas. En particular, los resultados de actividad catalítica mostraron una mayor selectividad del  $CaTiO_3$  hacia benceno. Sin embargo, al sustituir el Ca, Ti y O por Mg, Li, F, la selectividad hacia tolueno fue notablemente mayor. Estos resultados fueron atribuidos a un efecto electrónico producido por el Mg, Li y F que permiten la polarización del grupo carbonilo del benzaldehído, promoviendo su conversión a tolueno.

A pesar de los estudios experimentales con estructuras tipo perovskitas, es imperativo lograr el entendimiento del proceso catalítico heterogéneo desde un punto de vista atómico. En este sentido, la adsorción como primer paso químico de la catálisis heterogénea, permite explicar el comportamiento de una molécula sobre una superficie con potenciales propiedades catalíticas. Es por ello que en el siguiente epígrafe, se presentará el concepto de adsorción, desde el punto de vista teórico y los reportes en literatura relacionados con el furfural.

#### **1.4 ESTUDIOS TEÓRICOS SOBRE LA ADSORCIÓN DEL FURFURAL**

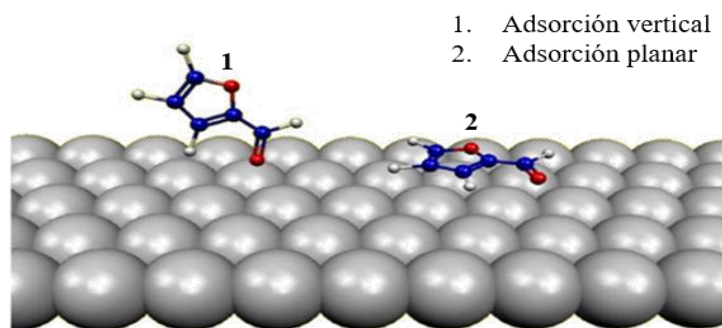
La adsorción es un fenómeno de superficie en el cual un átomo, ion o molécula denominada adsorbato interactúa con una superficie llamada adsorbente [51], cuya representación se muestra en la Figura 5. Si la interacción del adsorbato ocurre a través de interacciones débiles con la superficie, se habla de fisisorción. En cambio, si la interacción del adsorbato con la superficie es comparable con un enlace químico, se habla de quimisorción [51].



**Figura 5.** Representación del fenómeno de adsorción. Adaptado del estudio de Ameri y *col.* [52].

Para derivados de la biomasa, como el furfural (referido de aquí en adelante también como adsorbato), se han publicado varios estudios que relacionan la actividad catalítica y/o medidas de caracterización fisicoquímica con los modos de adsorción más estables, aplicando la teoría del funcional de la densidad (del inglés *Density Functional Theory*, DFT) [53]. Esta teoría se explicará en detalle en el epígrafe 3.1.1.

Por ejemplo, Sitthisa y *col.* [54] investigaron la conversión de furfural utilizando catalizadores bimetalicos de Ni-Fe/SiO<sub>2</sub>, obteniendo un 96 % de conversión y una alta selectividad hacia 2-metilfurano (2-MF). Sin embargo, también se obtuvieron rendimientos menores de furano y productos de apertura del anillo aromático tales como butanol y butano. Los resultados por DFT, sugieren que la estabilización del grupo carbonilo adsorbido, es mayor en superficies bimetalicas (Ni-Fe) en lugar de superficies monometalicas (Ni). En consecuencia, la adición de Fe inhibe la ruta de descarbonilación, promoviendo a su vez la reacción de hidrogenación del grupo carbonilo a baja temperatura (210 °C), mientras que la hidrogenólisis del enlace C-O ocurre a alta temperatura (250 °C). La investigación anterior considera los modos de adsorción vertical y planar de la molécula de furfural [23,29], los cuales se presentan en la Figura 6.

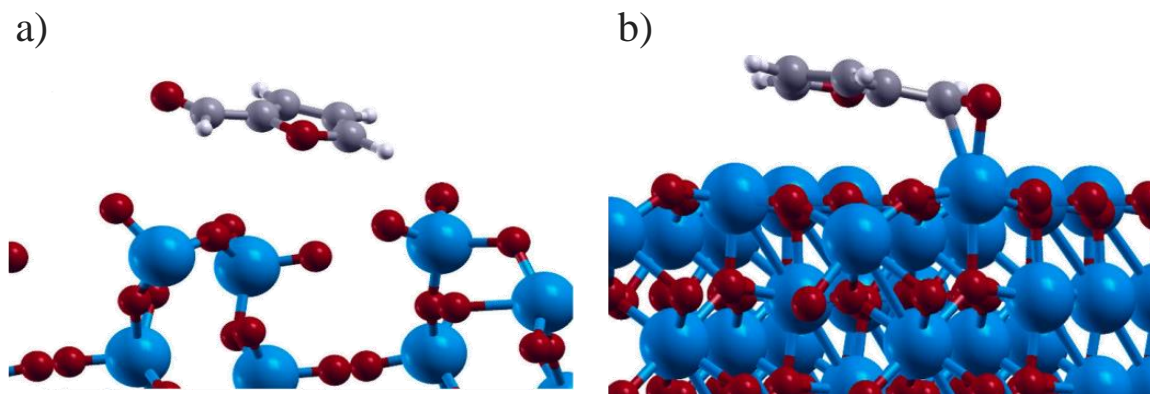


**Figura 6.** Modos de adsorción del furfural sobre una superficie metálica [23,29].

En blanco H, azul C, rojo O.

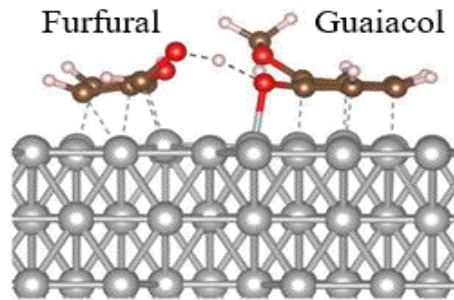
De acuerdo a la Figura 6, el modo de adsorción vertical del furfural privilegia la interacción del oxígeno carbonílico con la superficie, mientras que en el modo de adsorción planar, ambos oxígenos y el anillo aromático del furfural son posicionados directamente sobre la superficie. Kojčinović y *col.* [55] estudiaron mediante DFT, la adsorción de furfural sobre superficies de  $\text{MoO}_2(100)$ ,  $\text{MoO}_2(111)$ ,  $\text{MoO}_3(101)$  y  $\text{MoO}_3(111)$ . En primer lugar, los autores encontraron que las configuraciones de adsorción más favorables son aquellas en que el adsorbato está plano o ligeramente inclinado con respecto a la superficie. En segundo lugar, la adsorción más desfavorable se obtuvo sobre la superficie de  $\text{MoO}_2(100)$  con una energía de adsorción de  $-0,60$  eV, atribuido a la dificultad del grupo carbonilo a interactuar con el átomo de molibdeno, por la presencia de los oxígenos vecinales en la estructura, tal como se presenta en la Figura 7a. Por otro lado, la interacción más favorable se obtuvo sobre la superficie de  $\text{MoO}_2(111)$  con una energía de adsorción de  $-1,68$  eV, atribuido a la mayor accesibilidad del furfural para interactuar con los átomos de Mo superficiales (Figura 7b). Para las superficies de  $\text{MoO}_3(101)$  y  $\text{MoO}_3(111)$ , las estructuras del furfural adsorbido evidencian la dificultad del

grupo carbonilo a interactuar con el átomo molibdeno, debido a la presencia de los átomos de oxígeno vecinales en la estructura.



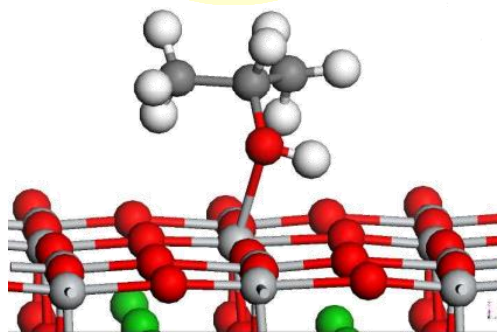
**Figura 7.** Configuraciones de adsorción de furfural **a)** Menos favorable sobre  $\text{MoO}_2(100)$ , **b)** Más favorable sobre  $\text{MoO}_2(111)$  [55]. En blanco H, rojo O, gris C, azul Mo.

Schiesser y *col.* [56] realizaron un estudio teórico-experimental de la hidrodeshidrogenación (HDO) del furfural y guaiacol utilizando un catalizador de  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ . Experimentalmente, encontraron que la conversión de furfural en presencia de guaiacol en el medio de reacción, genera un cambio en la selectividad del aldehído. Estos resultados fueron explicados mediante simulaciones por DFT, en donde se encontró que la hidrogenación de furfural hacia alcohol furfúrico (producto de hidrogenación) está favorecida a causa de la migración del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo (R-OH) del guaiacol hacia el furfural adsorbido. Esta descripción se presenta en la Figura 8.



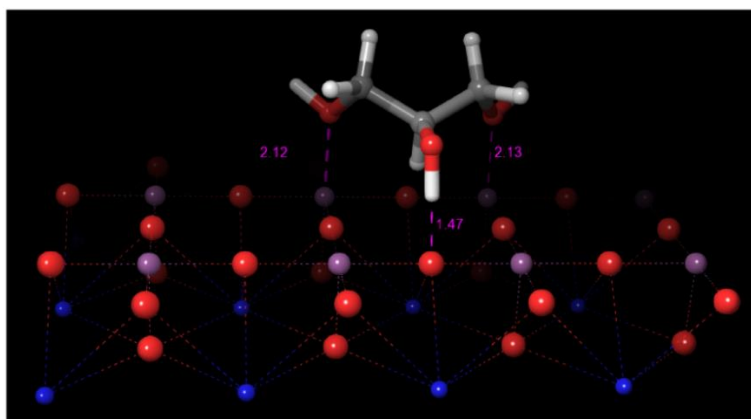
**Figura 8.** Migración del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo (R-OH) del guaiacol hacia el furfural adsorbido [56]. En rosa pálido H, rojo O, café C, gris Ni.

En relación a las estructuras tipo perovskitas, Foo y *col.* [47] realizaron un estudio teórico-experimental orientado a relacionar las propiedades ácido-base de las perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{BaTiO}_3$  con la adsorción de 2-propanol sobre estas superficies. Mediante cálculos por DFT, encontraron que para el modelo de superficie terminado en  $\text{TiO}_2$ , el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo del 2-propanol interactúa con el Ti(IV) de la superficie (interacción ácido-base de Lewis) a una distancia de 2,20 Å y el hidrógeno del grupo hidroxilo a 0,98 Å del oxígeno superficial, lo cual se representa en la Figura 9.



**Figura 9.** Estructura del 2-propanol adsorbido sobre la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3(001)$  [47]. En blanco H, gris oscuro C, rojo O, gris claro Ti, verde Sr.

En la misma línea, Lizana y *col.* [57] estudiaron mediante un clúster la adsorción de glicerol (molécula orgánica con tres grupos hidroxilo), sobre el modelo de superficie terminado en  $\text{TiO}_2$  de la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ . Los autores encontraron que la adsorción del glicerol con la superficie, ocurre a través de un hidrógeno del grupo hidroxilo con un átomo de oxígeno de la red cristalina a una distancia de 1,47 Å, mientras que los otros dos grupos hidroxilos interaccionan con los átomos de titanio superficiales a 2,12 y 2,13 Å, respectivamente. Esta descripción se representa en la Figura 10. Finalmente, la energía de adsorción calculada para el glicerol adsorbido sobre  $\text{SrTiO}_3$  fue de - 5,29 eV.



**Figura 10.** Estructura del glicerol adsorbido sobre el modelo de clúster de  $\text{SrTiO}_3$  [57].

En blanco H, gris C, rojo O, morado Ti, azul Sr.

Bernales y *col.* [58] estudiaron la adsorción de dioles derivados de la biomasa sobre la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ . Al igual que en el estudio de Lizana y *col.* se empleó un modelo de clúster, adsorbiendo etilenglicol, 1,2-propanodiol y 2,3-butanodiol. Los resultados evidenciaron una adsorción disociativa sobre el modelo de superficie terminado en  $\text{SrO}$ , a diferencia de la adsorción molecular observada en la superficie terminada en  $\text{TiO}_2$ .

Ambos estudios mencionados anteriormente, fueron realizados sin tener reportes experimentales previos de actividad catalítica. Sin embargo, una de las ventajas de modelar la adsorción de una molécula sobre una superficie, es otorgar información a nivel atómico para sugerir y elucidar posibles mecanismos de reacción sobre la superficie, previo a realizar medidas de actividad catalítica [57-60]. Finalmente, los resultados de la adsorción de glicerol y dioles de nuestro grupo de investigación con la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ , ha motivado centrar la atención en esta estructura tipo perovskita [47,57,58].

#### **1.4.1 PEROVSKITAS SUSTITUIDAS Y ADSORCIÓN**

Como se mencionó anteriormente, diversos estudios muestran que la sustitución parcial de los átomos A y B de la estructura tipo perovskita  $\text{ABO}_3$ , puede conllevar a notables mejoras en sus propiedades como adsorbentes y en consecuencia una mejora en su actividad catalítica [47-49]. En este sentido, Carlotto [61] investigó la interacción y posterior disociación de la molécula de agua en  $\text{SrTiO}_3(100)$ , para la producción de hidrógeno. Por medio de cálculos DFT, investigó el efecto de la sustitución del metal B (Ti) con Al, Co y Cu. La autora señala la importancia de la sustitución metálica y las vacancias de oxígeno en la estabilización de un tipo de adsorción de agua, ya sea disociativo o molecular.

Ferri y *col.* [62] estudiaron la reacción de hidrogenación de monóxido de nitrógeno (NO) utilizando una serie de perovskitas de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{BO}_{3+\delta}$ , sustituyendo el metal B, con Mn, Fe, Co y Ni. Los investigadores encontraron una mayor actividad catalítica en la conversión de NO en el siguiente orden  $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Fe}$ . Este comportamiento fue atribuido a la mayor reducibilidad del catalizador sustituido con cobalto, como sugieren los resultados de reducción

térmica programada (RTP) y a las vacancias de oxígeno generadas *in situ* durante la reacción, que promueven una mejor interacción de la superficie con el adsorbato oxigenado.

En relación al cobalto, Nguyen-Huy y *col.* [63] reportaron un estudio teórico-experimental, el cual muestra los resultados de la hidrogenación catalítica del furfural hacia alcohol furfurílico (FOL) y 2-metilfurano (2-MF) sobre catalizadores de CoO(111) y Co(111). Mediante medidas de actividad catalítica y cálculos mediante teoría del funcional de la densidad, se encontró que el CoO(111) promueve la hidrogenólisis del furfural para la formación de 2-metilfurano (2-MF) con una energía de adsorción de -2,47 eV. Por otro lado, la superficie de Co(111), favorece la hidrogenación del grupo carbonilo del furfural, para la formación alcohol furfurílico (FOL) con una energía de adsorción de -2,03 eV.

Experimentalmente, para titanatos alcalinotérreos, de Souza y *col.* [64] sintetizaron y caracterizaron la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> parcialmente sustituida con cobalto (SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>), empleando cargas metálicas de cobalto (x: 0.0 - 0.2). Por medio de técnicas de caracterización como difracción de rayos-X (DRX), se encontró una mayor disminución en el parámetro de red para las muestras con mayores cargas metálicas de Co(II) (x: 0.15 - 0.20), atribuido a la formación de defectos en la estructura. Con este enfoque, los análisis de espectroscopia infrarroja para las perovskitas sintetizadas, evidenciaron una disminución de la intensidad de la banda de carbonato (típicamente reportada para las estructuras tipo perovskitas), lo cual sugiere que el cobalto reemplaza al titanio en la red cristalina, acompañada de la formación de vacancias de oxígeno en la estructura.

Carlotto y *col.* [65] han informado recientemente, el estudio DFT de la adsorción de NO, CO y O<sub>2</sub> sobre la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> parcialmente sustituida con cobalto. Para construir la superficie, se sustituyó un átomo de titanio de la primera capa del modelo de *slab* por un átomo de cobalto. Las energías de adsorción calculadas sobre la superficie parcialmente



sustituida con cobalto son las siguientes: -0,85 eV, -0,46 eV -0,54 eV para CO, NO y O<sub>2</sub>, respectivamente. Mediante análisis de las cargas de Löwdin, se encontró que existe una transferencia de carga desde las moléculas a los átomos de titanio de la superficie. En particular, la población de electrones en los orbitales 3d de los átomos de Ti aumenta, mientras que las poblaciones de electrones 4s y 3p disminuyen ligeramente. La autora concluye que la sustitución con cobalto tiene un efecto sobre la reducibilidad de la superficie terminada en TiO<sub>2</sub>, lo cual favorecería la adsorción de las moléculas mencionadas. Esta tendencia fue corroborada al dopar la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> con cobre [66]. En relación a este metal, Carlotto y *col.* modelaron la sustitución metálica, reemplazando un átomo de titanio de la red por uno de cobre, en el marco del estudio de la adsorción de monóxido de carbono (CO) en SrTiO<sub>3</sub> [66]. En base al modelamiento de la estructura y tras evaluar la adsorción de CO sobre la superficie modificada, la autora concluye que el Cu favorece la formación de las vacancias de oxígeno, tal como lo discutió en su estudio anterior en la sustitución con cobalto [65], lo cual conduce a mejoras en las capacidades catalíticas, ya sea en la adsorción o reacción química superficial [66,67].

En relación a los antecedentes presentados en este epígrafe y en el contexto de este proyecto de tesis doctoral, se propone estudiar la adsorción de furfural sobre la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> y parcialmente sustituida con cobalto y cobre SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu) mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT). El objetivo de esta investigación es aportar antecedentes teóricos sobre la adsorción de furfural sobre las estructuras tipo perovskitas de SrTiO<sub>3</sub> y parcialmente sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu), mediante las metodologías de clúster y en condiciones de borde periódico (*slabs*).

## 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 2.1 PLANTEAMIENTO DE LA TESIS

A pesar de la existencia de varias publicaciones que reportan trabajos experimentales con estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  y parcialmente sustituidas, aún no se ha abordado su interacción con adsorbatos derivados de la biomasa lignocelulósica como el furfural. Además, no se han encontrado reportes de estudios mediante la teoría del funcional de la densidad utilizando modelos de clúster y *slab*, para explicar las etapas químicas de la catálisis, como es la adsorción del furfural sobre la superficie de  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu). Por estas razones y con lo discutido en el epígrafe anterior, se presentan a continuación las hipótesis, objetivo general y objetivos específicos que persigue la presente investigación de tesis doctoral.

#### 2.1.1 HIPÓTESIS

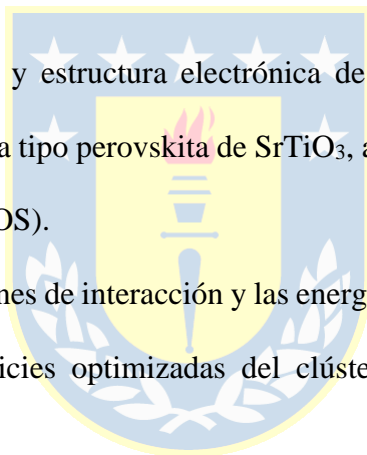
1. A través de simulaciones teóricas basadas en la teoría del funcional de la densidad, es posible elucidar los modos de adsorción, la energía y la transferencia de carga del furfural sobre la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ , utilizando las metodologías de clúster y de *slab*, permitiendo identificar los sitios de interacción entre el adsorbato y la superficie.
2. La sustitución parcial de titanio por un metal divalente (M: Co, Cu), modifica los modos de adsorción del furfural y su respectiva energía, en comparación con la perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ , debido a la existencia de una vacancia de oxígeno en la superficie de  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu).

### 2.1.2 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la adsorción de furfural sobre las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  y parcialmente sustituidas  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu), mediante las metodologías de cálculos basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT); clúster y en condiciones de borde periódico, con el fin de obtener información sobre los modos de adsorción y las energías de adsorción.

### 2.1.3 OBJETIVO ESPECÍFICOS

1. Diseñar el modelo de superficie del clúster y *slab* optimizado para las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$ .
2. Estudiar la composición y estructura electrónica de las bandas de conducción y de valencia para la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ , a través del cálculo de la densidad de estados parciales (PDOS).
3. Estudiar las configuraciones de interacción y las energías de adsorción entre la molécula de furfural y las superficies optimizadas del clúster y *slab* de las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$ .
4. Examinar la transferencia de carga entre el furfural y las superficies del clúster y *slab* de las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$ , para identificar la contribución de este parámetro en el proceso de adsorción.
5. Realizar un análisis comparativo de las energías de adsorción obtenidas para las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$ , con otros sistemas catalíticos reportados en literatura.

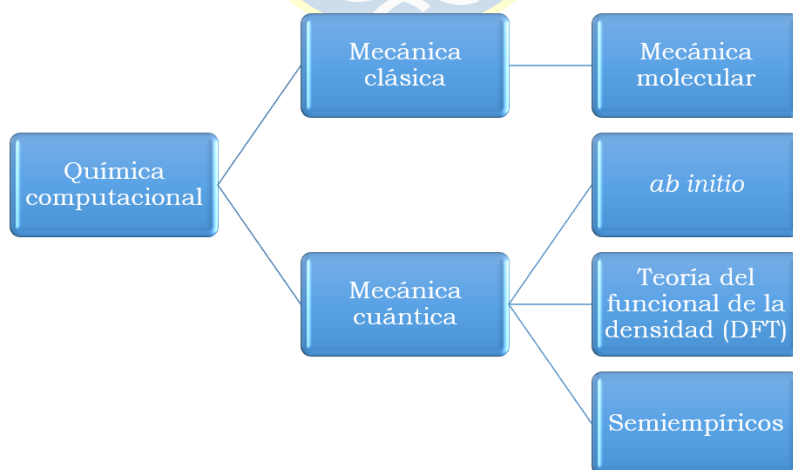


### 3. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describe la metodología empleada para estudiar la adsorción de furfural sobre las superficies de las estructuras tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$  y parcialmente sustituidas  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co y Cu). En primer lugar, se presentarán las metodologías clásicamente empleadas para la descripción a nivel atómico de sistemas químicos, con énfasis en la teoría del funcional de la densidad. Luego se mostrarán las metodologías de clúster y en condiciones de borde periódico (*slab*), consideradas para abordar el problema del modelamiento de la adsorción del furfural sobre las superficies mencionadas anteriormente.

#### 3.1. LA QUÍMICA COMPUTACIONAL COMO HERRAMIENTA PARA LA COMPRESIÓN DE SISTEMAS QUÍMICOS Y LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

Desde hace varias décadas que la química computacional es una herramienta fundamental para la comprensión de diversos fenómenos químicos [68]. Como es sabido, esta rama de la química abarca un amplio rango de métodos, los cuales se presentan en la Figura 11.



**Figura 11.** Métodos de la química computacional [69].

Como se observa en la Figura 11, la química computacional se divide en los métodos basados en la mecánica clásica, de la cual surge la mecánica molecular que utiliza las leyes de la física clásica [69]. Por otro lado, la mecánica cuántica se divide en tres tipos según el nivel de teoría utilizado: los métodos *ab initio*, la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y los semiempíricos.

En el tratamiento cuántico de los cálculos *ab initio*, se resuelve la ecuación de Schrödinger, la cual se presenta a continuación (Ecuación 2) [70]:

$$\hat{H}\Psi_{(r,R)} = E\Psi_{(r,R)} \quad \text{Ec. 2}$$

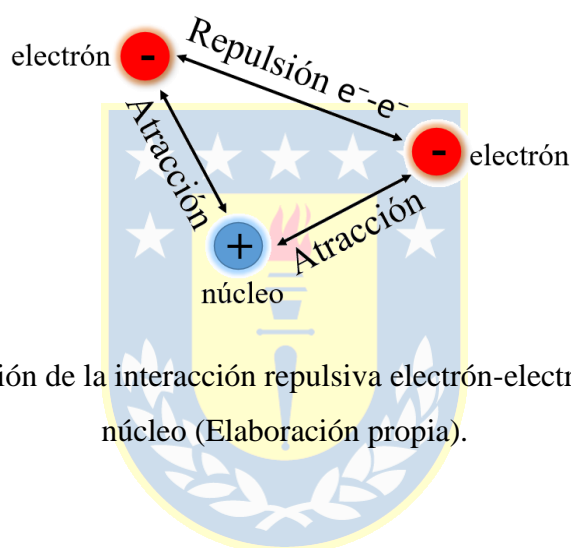
De acuerdo a esta expresión, el término  $\Psi(r,R)$ , corresponde a la función de onda para todas las coordenadas de los electrones ( $r$ ) y los núcleos ( $R$ ) del sistema en estudio, mientras que  $E$  es la energía correspondiente al estado que se describe por la función de onda  $\Psi$ . El término  $\hat{H}$  corresponde al operador Hamiltoniano que incluye los términos de energía cinética y potencial de todas las partículas que forman parte del sistema. Específicamente:

$$\hat{H} = T_{(N)} + T_{(e)} + V_{(eN)} + V_{(ee)} + V_{(NN)} \quad \text{Ec. 3}$$

En la ecuación 3,  $T_{(N)}$   $T_{(e)}$  corresponde a la energía cinética de los núcleos y electrones, respectivamente. El término  $V_{(eN)}$  corresponde a la energía potencial atractiva núcleo-electrón,  $V_{(ee)}$  es la energía potencial repulsiva entre electrones, mientras que  $V_{(NN)}$  es la energía potencial repulsiva entre los núcleos del sistema. Es importante señalar que esta expresión puede ser simplificada gracias a la aproximación de Born-Oppenheimer [71], que se basa en el hecho que la masa del núcleo es más grande que la del electrón, lo cual permite considerar al núcleo como cargas puntuales en el espacio. Por lo tanto, es posible separar el movimiento nuclear del

electrónico de manera que el Hamiltoniano sólo incluya los términos que dependan de los electrones del sistema.

Para un sistema monoeléctrico como el átomo de hidrógeno, la ecuación de Schrödinger se puede resolver de manera exacta. No obstante, para sistemas de más de un electrón (polieletrónicos), la ecuación de Schrödinger no tiene una solución exacta, puesto que los términos de repulsión electrón-electrón ( $e^-e^-$ ) (Figura 12), impiden que se pueda realizar separación de variables para resolver la ecuación de onda.



**Figura 12.** Representación de la interacción repulsiva electrón-electrón y atracción electrón-núcleo (Elaboración propia).

En consecuencia, una de las aproximaciones para resolver la ecuación de Schrödinger, es considerar la interacción entre partículas como una contribución global. Es así como la teoría de Hartree-Fock (HF), considera este hecho y es el método *ab initio* que permite brindar una primera aproximación. Sin embargo, el método HF al estar basado en la función de onda, implica que para cada electrón, se debe representar en función de sus tres coordenadas espaciales y de espín, lo cual supone mayores dificultades para sistemas de más de 10 electrones. A pesar de lo anterior, la resolución de las ecuaciones de HF puede realizarse mediante métodos numéricos o por métodos analíticos, siendo el más utilizado, el método de Roothaan [72], en donde la función de onda se expresa como un determinante de *Slater* de funciones monoeléctricas conocidas

como orbitales atómicos. No obstante, el inconveniente de este método, es que no es posible estimar de forma adecuada la energía producida por la interrelación del movimiento de los electrones que determina la probabilidad de la existencia de un electrón en las cercanías de los demás, lo cual se conoce como energía de correlación ( $E_{\text{correlación}}$ ). Esta energía se obtiene a partir de la diferencia entre la energía exacta del sistema ( $E_0$ ) y la energía HF, como se presenta en la ecuación 4:

$$E_{\text{correlación}} = E_0 - E_{\text{HF}} \quad \text{Ec. 4}$$

Es así que con el paso de las décadas, el gran desafío que sigue enfrentando el campo de la química computacional, basada en métodos aproximados, es incluir la energía de intercambio y correlación ( $E_{xc}$ ) (energía que describe la interacción interelectrónica) con el objetivo de lograr una descripción más adecuada de la energía del sistema. Sin embargo, se debe considerar la relación calidad/costo computacional. En este sentido, una alternativa para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas polielectrónicos, es la teoría del funcional de la densidad, cuyos fundamentos se presentarán en el siguiente epígrafe.

### 3.1.1 LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), a diferencia del método HF, se basa únicamente en la densidad electrónica  $\rho$  para describir todas las propiedades del sistema de interés. En consecuencia, bajo el enfoque DFT, un sistema constituido por  $n$  electrones, está descrito por una densidad electrónica  $\rho$  que dependerá sólo de tres coordenadas espaciales. Este hecho es una ventaja frente al método HF.

Desde el punto de vista formalístico, DFT se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn [73,74].

El primero señala que la densidad electrónica  $\rho$ , contiene toda la información necesaria para calcular las propiedades de un sistema. Con el primer teorema y de acuerdo a la ecuación 3, la energía del sistema en su estado basal representada como un funcional de la densidad se expresa:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{(Ne)}[\rho_0] + E_{(ee)}[\rho_0] \quad \text{Ec. 5}$$

De forma análoga a como se describió en la ecuación 3, el término  $T[\rho_0]$  corresponde a la energía cinética de los electrones,  $E_{(Ne)}[\rho_0]$  corresponde a la energía de tipo atractiva núcleo-electrón, mientras que el término  $E_{(ee)}$  corresponde a la energía de repulsión entre electrones del sistema [73,74].

El segundo teorema señala que la densidad electrónica  $\rho(r)$  que minimiza la energía del sistema, es aquella densidad electrónica del estado fundamental, lo cual es similar a lo expresado en el método variacional [75]. En este método aplicado en HF, el valor esperado de un operador Hamiltoniano para una función de onda será siempre mayor que el valor propio de menor energía correspondiente al mismo estado de la función exacta desconocida [76].

La aplicación de DFT para cálculos computacionales de sistemas atómicos fue posible por el desarrollo de las ecuaciones de Kohn y Sham (KS) [74]. En el marco de la DFT, el sistema está constituido por un conjunto de electrones considerados como partículas independientes que se mueven en el campo promedio creado por el resto. Esto constituye la base de la aproximación KS para obtener una solución DFT, en donde la densidad real del estado basal de un sistema, se puede aproximar a partir de encontrar la densidad electrónica, considerando que los electrones que forman parte de él, no interactúan entre sí.

De forma análoga al método HF, la energía del sistema se determina a partir de un conjunto de funciones monoeléctricas que se construyen en base a los orbitales de KS que representan

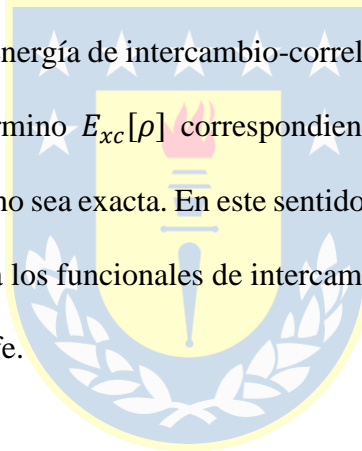


adecuadamente la densidad electrónica, donde la energía engloba a las contribuciones individuales de las interacciones electrostáticas clásicas y las electrostáticas no clásicas. En esta última, se incluye la energía de intercambio y correlación ( $E_{XC}$ ).

Considerando la descripción anterior, la expresión de energía resultante bajo el formalismo KS [74], se expresa como:

$$E_{[\rho]} = T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{Ec. 6}$$

En la ecuación 6, el término  $T_S[\rho]$  corresponde a la energía cinética de los electrones,  $E_{Ne}[\rho]$  a la energía de interacción atractiva núcleo-electrón,  $J_{ee}[\rho]$  es la energía de interacción repulsiva electrón-electrón y  $E_{xc}[\rho]$  es la energía de intercambio-correlación. En el marco de la teoría del funcional de la densidad, el término  $E_{xc}[\rho]$  correspondiente a la energía de intercambio y correlación, hace que esta teoría no sea exacta. En este sentido se requieren aproximaciones para este término, que corresponden a los funcionales de intercambio y correlación, los cuales serán discutidos en el siguiente epígrafe.



### 3.1.2 FUNCIONALES DE INTERCAMBIO Y CORRELACIÓN

La energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$  se expresa como la sumatoria de los funcionales independientes de los términos de intercambio ( $E_c$ ) y correlación ( $E_x$ ), tal como se presenta en la ecuación 7 [77]:

$$E_{xc}[\rho] = E_c[\rho] + E_x[\rho] \quad \text{Ec. 7}$$

Existen varias aproximaciones de menor a mayor complejidad que se han desarrollado para estimar la  $E_{xc}$ . La más simple corresponde a la aproximación de la densidad local (del inglés *Local Density Approximation*, LDA), la cual se basa en un modelo de gas de electrones uniforme y homogéneo, en donde la densidad electrónica varía muy lentamente y por lo tanto, la energía de intercambio y correlación también [78].

Posteriormente se introdujeron mejoras al modelo LDA, las cuales introducen el concepto de gradiente de la densidad electrónica,  $\nabla \rho(r)$ , que en su conjunto dan origen a las aproximaciones del gradiente generalizado (del inglés *Generalized Gradient Approximation*, GGA). Bajo estas aproximaciones, se encuentran los funcionales de intercambio  $E_x^{\text{GGA}}$  como el B88 [79,80], PW91 (*Perdew-Wang 1991*) [79] y PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) [81].

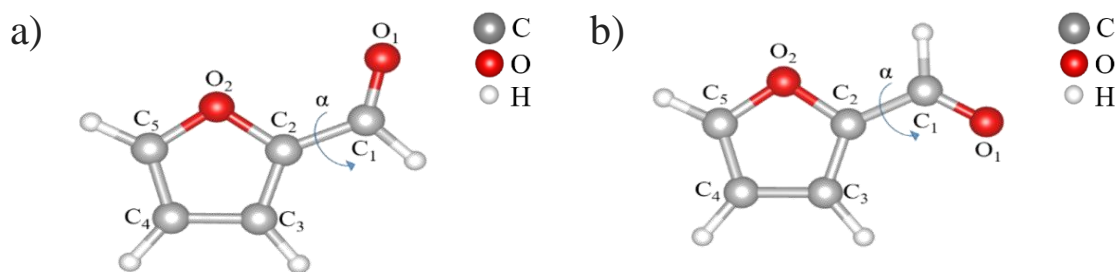
Posterior a los funcionales GGA, surgieron los funcionales híbridos, los cuales resultan de la combinación de los resultados de la energía de intercambio exacta obtenidos por el método HF, ponderados con las contribuciones GGA. Entre los funcionales híbridos más utilizados se encuentran por ejemplo, el B3LYP (*Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr*) [82] y el HSE (*Heyd-Scuseria-Ernzerhof*) [83].

De todos los funcionales mencionados anteriormente, para este estudio son de particular interés: El funcional PBE, el cual ha sido ampliamente utilizado para estudiar fenómenos de adsorción

[30,47,56]. Además, tiene un bajo costo computacional y predice adecuadamente las energías, longitudes de enlace y parámetros de red [84]. También es de interés el funcional híbrido B3LYP, el cual ha sido aplicado con éxito en el cálculo de las propiedades electrónicas y energías de adsorción [85]. Este funcional consta de una mezcla de la energía de intercambio de HF con orbitales de KS y con el funcional de intercambio B88 [79,80] más el funcional de correlación LYP [79,86].

### 3.2 ESTUDIO CONFORMACIONAL DEL ADSORBATO

El furfural es una molécula atractiva desde el punto de vista de la valorización de la biomasa. Por esta razón ha sido ampliamente estudiada bajo enfoques experimentales y teóricos. Sin embargo, en varios de ellos se omite un estudio conformacional. Por esta razón, se realizó este análisis, con el objetivo de conocer cuáles son las conformaciones más probables de la molécula y a partir de ellas, evaluar la interacción con la superficie de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> y parcialmente sustituidas: SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu). Para el furfural se reportan típicamente dos conformémeros [87], los cuales se muestran en la Figura 13.



**Figura 13.** Conformémeros del furfural: **a)** OO-*cis* furfural, **b)** OO-*trans* furfural (Elaboración propia).

Cabe señalar que la nomenclatura para referirse a las dos conformaciones del furfural, esto es, mediante el prefijo OO, ha sido utilizado en estudios conformacionales previos [87-89].

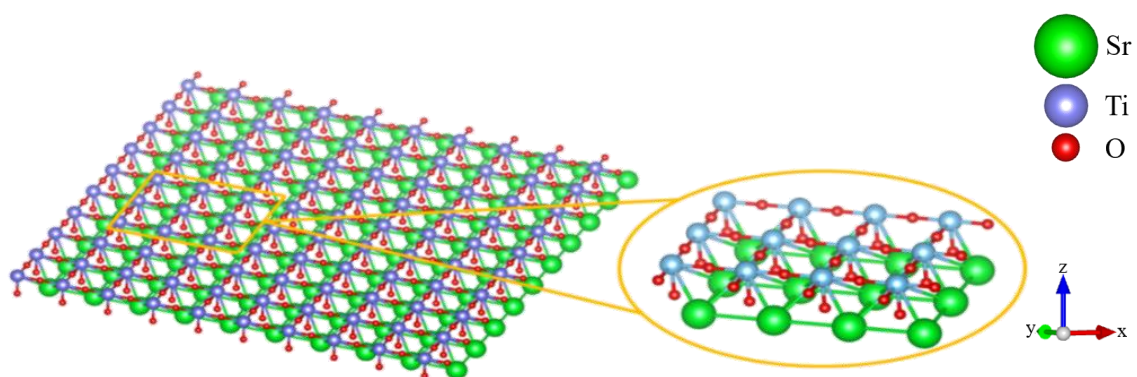
En relación a los cálculos, el estudio conformacional se realizó utilizando la teoría del funcional de la densidad y el paquete computacional Gaussian 16 [90], con el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP [82] y el conjunto de base 6-311+G(d,p) [91]. Además, se incluyeron correcciones de Grimme (D3) [92], las cuales dan cuenta de las interacciones dispersivas entre dos sistemas que tienen dependencia con la distancia [93]. Para el barrido de energía, se varió en  $10^\circ$  el ángulo diedro  $\alpha$  ( $^\circ$ ) formado entre el oxígeno furánico ( $O_2$ ) – carbono del anillo aromático ( $C_2$ ) – carbono y oxígeno carbonílico ( $C_1, O_1$ ) (Figura 13). Este ángulo se consideró dado que involucra los 4 átomos de la cadena principal. Cabe señalar que la rotación de  $\alpha$  en  $10^\circ$ , asegura que la exploración de la superficie de energía potencial (del inglés *Potential Energy Surface*, PES) es amplia, de tal forma de obtener con certeza los mínimos conformacionales del adsorbato. Terminado el barrido de energía en función del ángulo diedro  $\alpha$  ( $^\circ$ ) se procedió a optimizar cada mínimo y luego a obtener las cargas NBO (cuyos fundamentos se presentarán en el epígrafe 3.3.4) a través de un cálculo *single point* o de energía puntual. Este tipo de cálculo resuelve de manera autoconsistente un sistema de ecuaciones seculares, de tal forma de obtener optimizada la energía y las funciones de onda de los estados monoeléctricos de un sistema de núcleos fijos [69]. Además, se determinaron los mapas de potencial electrostático para visualizar la distribución de la densidad electrónica para cada mínimo conformacional y se calcularon los orbitales moleculares de frontera HOMO (del inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (del inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Finalmente para todos los cálculos, el criterio de convergencia para la energía fue de  $1 \times 10^{-8}$  Ha, mientras que todas las estructuras fueron visualizadas con GaussView 9 [94].

### 3.3 ADSORCIÓN DE FURFURAL SOBRE ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA DE SrTiO<sub>3</sub> MEDIANTE UN MODELO DE CLÚSTER

En esta sección se presenta la metodología empleada para estudiar la adsorción de furfural sobre la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> mediante un modelo de clúster [95,96]. Para ello se presentará el modelo de superficie utilizado y los modos de interacción evaluados.

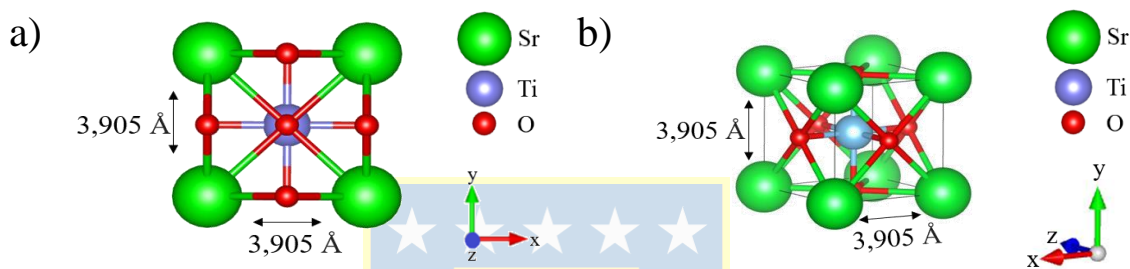
#### 3.3.1 MODELAMIENTO DEL CLÚSTER DE LA ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA DE SrTiO<sub>3</sub>

El clúster, modelo finito o también denominado “*cúmulo de átomos*”, se obtiene cuando la celda unitaria se expande un cierto número de veces a lo largo de los tres vectores generadores de la red. En la Figura 14, se presenta una porción de una supercelda infinita de SrTiO<sub>3</sub> (Figura de la izquierda), la cual se reduce hasta dejar un modelo con dos capas atómicas, eléctricamente neutro y en el vacío (0 K) (Figura de la derecha). De esta forma el costo computacional es significativamente menor en relación a un modelo de *slab* (por esta razón se utilizan dos capas atómicas) [97].



**Figura 14.** Representación de un modelo de clúster. Plano xz. (Elaboración propia).

Para construir el clúster, se consideraron los datos cristalográficos de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>, los cuales fueron obtenidos de la base de datos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [98]. Para este material, el grupo espacial es  $Pm\bar{3}m$  (221) y la constante de celda es 3,905 Å [98-100]. En la Figura 15 se presenta la celda unitaria de la estructura tipo perovskita cúbica de SrTiO<sub>3</sub>.



**Figura 15.** Celda unitaria para la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>: **a)** Vista frontal, **b)** Vista en perspectiva. Plano xy. (Elaboración propia).

Como se observa en la Figura 15, los átomos de Sr están ubicados en las esquinas del cubo, el átomo de Ti está centrado en el cuerpo y los tres átomos de oxígeno en posiciones centradas en las caras [98]. La longitud de enlace Ti-O es de 1,95 Å y Sr-O de 3,91 Å.

Las posiciones atómicas de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> se presentan en el anexo A. En la Tabla 1 se presenta la constante de celda para la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> y el factor de tolerancia de Goldschmidt (definido en el epígrafe 1.3) [41].

**Tabla 1.** Constante de celda y factor de tolerancia de Goldschmidt ( $\tau$ ) de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>.

Estructura tipo perovskita	Constante de celda (Å)	Factor de tolerancia de Goldschmidt ( $\tau$ )
SrTiO <sub>3</sub>	3,905 <sup>[98-100]</sup>	0,91 <sup>[47]</sup>

De acuerdo al criterio de Goldschmidt [41], un factor de tolerancia de  $\tau = 0,91$  sugiere una estructura cúbica. Es importante señalar que en gran parte de los estudios teóricos para óxidos mixtos con estructura tipo perovskita, se considera una simetría cúbica, por la facilidad de ser modeladas (menor costo computacional), y porque los métodos de síntesis permiten obtener esta simetría, como por ejemplo, empleando el método del citrato [48,101].

Para los sólidos cristalinos se deben considerar las diferentes superficies del cristal que son descritas por los índices de Miller, los cuales permiten diferenciar las cargas y formas de un cristal [102]. Para un plano cristalográfico, se utiliza la notación (hkl).

En un sistema cúbico como SrTiO<sub>3</sub> (Figura 15), se consideró el plano cristalográfico (001) dado que ha sido uno de los más estudiados y es el más estable en comparación con otros planos, como por ejemplo el (110) y (111) [47,103,104].

Para este tipo de materiales, se informan dos modelos de superficies terminados en SrO y TiO<sub>2</sub>. Estudios teóricos y experimentales, concluyen que los modelos de superficie terminados en TiO<sub>2</sub> son más atractivos para los estudios catalíticos, mientras que la terminación SrO es inactiva catalíticamente, cumpliendo un rol mayormente estructural en las perovskitas [47,65,105]. Por lo tanto, se consideró la terminación TiO<sub>2</sub> por su mayor interés en la catálisis heterogénea y los estudios de adsorción.

### 3.3.2 MODELAMIENTO DE LOS CLÚSTERES DE LAS ESTRUCTURAS PARCIALMENTE SUSTITUIDAS CON Co y Cu: $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (M: Co, Cu)

Como se mencionó en el epígrafe 1.3 de esta tesis doctoral, una de las características que han llamado la atención de las perovskitas  $\text{ABO}_3$  (**A**: Metal alcalino, alcalinotérreo o lantánido, **B**: metal de transición), es la posibilidad de modificar sus propiedades mediante la sustitución parcial o total de los metales A y B, permitiendo obtener materiales con propiedades fisicoquímicas particulares de acuerdo al campo de aplicación destinado, por ejemplo en la adsorción y propiedades catalíticas [65]. Para el modelamiento de la sustitución metálica mediante clústeres, Chen y *col.* señalan que una de las ventajas de esta metodología, es que permite modelar sistemas que pudiesen tener defectos como es el caso de las estructuras tipo perovskitas, particularmente, vacancias de oxígeno [106]. Esto permite reducir el costo computacional sin sacrificar la precisión en la descripción del sitio de interés, en particular, de los átomos de la superficie y la molécula que participan en la adsorción. Esta metodología es adecuada para estudiar los defectos locales y la quimisorción en superficies cristalinas [94]. Además, los métodos de clúster se han utilizado a menudo para modelar óxidos mixtos [107] y en particular para la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ , cuyas propiedades ácido-base y su carácter iónico-covalente están bien caracterizadas y estudiadas [108,109]. Por lo tanto, el modelamiento con clústeres, es una alternativa a los modelos de condiciones periódicas de contorno.

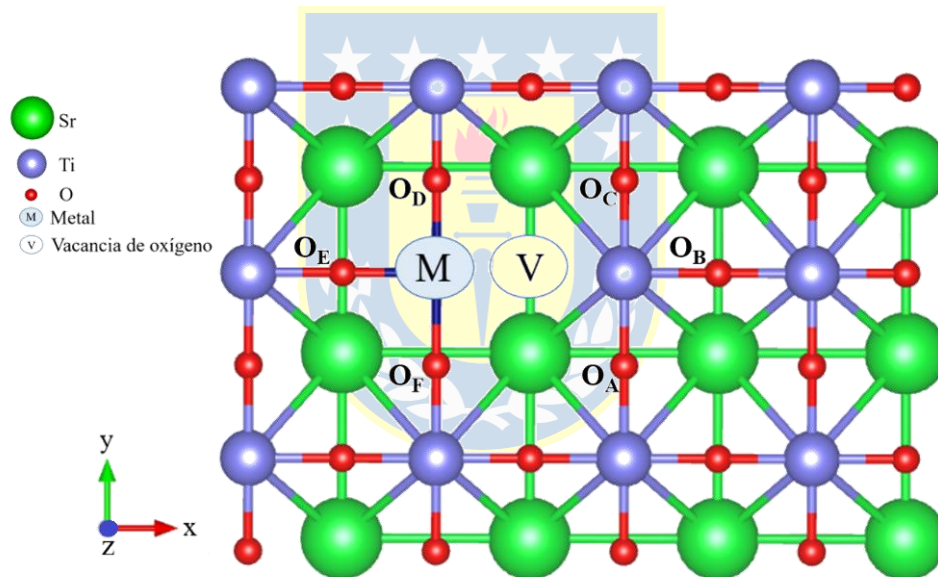
Experimentalmente, de Souza y *col.* sintetizaron la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$  parcialmente sustituida con cobalto ( $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) y mencionan que la sustitución de Ti(IV) por Co(II) puede conducir a la formación de vacancias de oxígeno [64], mientras que la misma consideración se tiene cuando se sustituye con cobre [66,110]. Ichihara y *col.* [111], en un estudio de síntesis y caracterización de la perovskita parcialmente sustituida con cobalto,



concluyen a partir de los resultados de XPS, que el Co(II) reemplaza a los sitios de Ti(IV) en la estructura sintetizada.

En base a los estudios anteriores, se procedió a construir un modelo parcialmente sustituido siguiendo la metodología empleada por Padilla y *col.* [112] (en cuyo estudio utilizó un modelo de clúster de BaTiO<sub>3</sub>), reemplazando un átomo de titanio por uno de cobalto y otro modelo sustituyendo un átomo de titanio por uno de cobre.

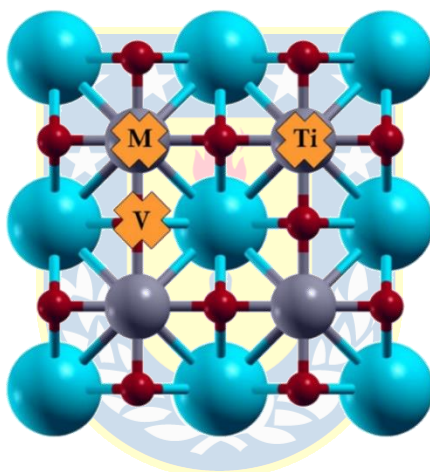
A partir del clúster genérico de SrTiO<sub>3</sub> presentado en la Figura 14, se procedió a sustituir un átomo de titanio superficial por cobalto y cobre (representando un 8 % de la superficie cubierta por el metal), resultando en el modelo genérico parcialmente sustituido de la Figura 16.



**Figura 16.** Modelo de clúster genérico para las estructuras tipo perovskitas parcialmente sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu). Plano xy. (Elaboración propia).

De acuerdo a esta Figura, “M” corresponde al átomo de cobalto o cobre (M: Co, Cu) y “V” es la vacancia de oxígeno, generada como consecuencia de la sustitución metálica [64-67,111-113]. Es importante señalar que se llevó a cabo este procedimiento teniendo en

consideración que los átomos de la primera capa son los que influyen directamente en las propiedades químicas superficiales, siendo de mayor interés en los estudios de adsorción [65] y que la cobertura en términos porcentuales está en buen acuerdo con lo reportado en literatura. En este sentido, Carlotto y *col.* al estudiar modelos de perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  parcialmente sustituidas con Co, Ni y Cu, reportan un 6 % de cobertura metálica en la primera capa atómica [114], mientras que en otro estudio de la misma autora, reporta un 25 % de cobertura metálica en la primera capa atómica (Figura 17) [65]. Cabe señalar que en ambos estudios anteriores, se sustituyó un átomo de titanio por los metales de interés (Co y Cu).



**Figura 17.** Modelo de sustitución parcial de Ti(IV) por Co(II) utilizado por Carlotto y *col.* en el estudio de la adsorción de CO, NO y O<sub>2</sub> (25 % de cobertura de Co(II) en la primera capa atómica) [65]. En rojo O, gris Ti, celeste Sr.

Wang y *col.* reportaron la sustitución de un átomo de titanio por molibdeno en una supercelda de  $2 \times 2 \times 3$  de  $\text{SrTiO}_3$ , representando un 8,3 % de la superficie cubierta por el metal [115]. Finalmente en la Figura 16, se etiquetaron los átomos de oxígenos O<sub>A</sub>, O<sub>B</sub>, O<sub>C</sub>, O<sub>D</sub>, O<sub>E</sub>, O<sub>F</sub>, para discutir los cambios en las longitudes de enlace de los sitios adyacentes al metal M (Co, Cu) y

el átomo de titanio, una vez obtenidas las estructuras del furfural adsorbido sobre el clúster de  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu).

### 3.3.3 MODELAMIENTO DE LA INTERACCIÓN FURFURAL – MODELO DE PEROVSKITA

Para estudiar la adsorción de furfural sobre las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  y parcialmente sustituidas  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu), se consideraron diferentes configuraciones de adsorción. En particular, se evaluó una orientación paralela y vertical de la molécula sobre la superficie (de acuerdo a la Figura 6), las cuales han sido reportadas en estudios de Resasco y *col.* en superficies de  $\text{Cu/SiO}_2$  [30], Schiesser y *col.* en superficies de  $\text{Ni/SiO}_2$  [56] y Kojčinović y *col.* sobre superficies de  $\text{MoO}_2$  y  $\text{MoO}_3$  [55]. Como se mencionó en el capítulo 1, no hay reportes de la adsorción de furfural sobre estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$ . Por lo tanto, se evaluaron las configuraciones de interacción probables, considerando un modo de adsorción perpendicular y paralelo a la superficie, los cuales se presentaron en la Figura 6 del epígrafe 1.4. Cada configuración de interacción del furfural respecto a la superficie fue evaluada sobre el modelo terminado en  $\text{TiO}_2$  a 3,0 Å. Esta distancia es adecuada para evaluar interacciones de tipo enlazante con la superficie [57,116]. Para el modelo de clúster de  $\text{SrTiO}_3$ , se dejaron fijos todos los átomos de la superficie (para reproducir a la constante de celda experimental de  $\text{SrTiO}_3$ ) y se dejó el furfural libre para obtener las estructuras adsorbidas. En tanto que para el modelo de clúster de  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu), se dejaron fijos todos los átomos, excepto aquellos átomos de oxígenos  $\text{O}_A$ ,  $\text{O}_B$ ,  $\text{O}_C$ ,  $\text{O}_D$ ,  $\text{O}_E$ ,  $\text{O}_F$  enlazados a los centros metálicos correspondientes. La consideración anterior está de acuerdo con las definiciones previas del modelo de clúster, el cual permite estudiar los fenómenos a nivel local, es decir el entorno químico de la vacancia de

oxígeno, permitiendo observar los cambios en las longitudes de enlace una vez obtenidas las estructuras del furfural adsorbido [117,118].

Finalmente, la energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) se calculó mediante la diferencia de energía entre el furfural adsorbido,  $E_{Furfural\ adsorbido}$ , y las contribuciones individuales de las energías de la superficie optimizada,  $E_{Superficie}$ , y el furfural optimizado en el vacío,  $E_{Furfural}$ , como se presenta en la ecuación 8:

$$E_{ads} = E_{(Furfural\ adsorbido)} - E_{Superficie} - E_{Furfural} \quad \text{Ec. 8}$$

En relación a los resultados de energía de adsorción, cabe mencionar que: valores negativos de energía de adsorción ( $E_{ads} < 0$  eV), indican una interacción favorable con la superficie, mientras que valores positivos de energía de adsorción ( $E_{ads} > 0$  eV), indican una interacción desfavorable con la superficie. Finalmente, cabe señalar que dicha expresión ha sido utilizada en diversos estudios teóricos de adsorción [55,57,65].

En relación a los cálculos computacionales, todos se llevaron a cabo utilizando la teoría del funcional de la densidad y el paquete computacional Gaussian 16 [90], con el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP [82], el conjunto base LANL2MB [119] para la optimización del sistema furfural - superficie y el conjunto base LANL2DZ (de mayor nivel de teoría) [57,58,119] para los cálculos *single point* o de energía puntual. Al igual que en el estudio conformacional, se incluyeron correcciones de Grimme para describir el efecto de las fuerzas de dispersión [92]. Para todos los cálculos, tanto de optimización como de *single point*, el criterio de convergencia para la energía fue de  $1 \times 10^{-8}$  Ha y las estructuras fueron visualizadas con GaussView 9 [94].

### 3.3.4 EVALUACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA MEDIANTE EL MÉTODO NBO

Para una adecuada comprensión del fenómeno de adsorción, es importante realizar un análisis electrónico una vez formada la estructura del furfural adsorbido y compararlo con la superficie y el adsorbato aislado. En este sentido, las cargas atómicas modeladas proporcionan una alternativa plausible para describir la distribución de la densidad electrónica en un sistema químico, y en consecuencia, evidenciar las zonas de acumulación y deficiencias electrónicas. En este sentido, el análisis de los orbitales naturales de enlace (del inglés *Natural Bond Orbital*, NBO), es un método que permite modelar cargas atómicas, proporcionando una base adecuada para investigar la transferencia de carga, interacción conjugativa en sistemas moleculares, estructuras de Lewis, hibridación, carga atómica y la estimación de la energía de la molécula en ausencia de deslocalización electrónica [120].

Esta metodología ha sido utilizada por ejemplo en el cálculo de las cargas atómicas en el estudio de la adsorción de glicerol sobre estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$  [57], dioles derivados de la biomasa [58], adsorción de óxidos metálicos en fullereno  $\text{C}_{60}$  [121] y en el estudio del mecanismo de reacción de la hidrogenación e hidrogenólisis de furfural sobre zeolitas [122].

Los cálculos de las cargas NBO se realizaron utilizando la teoría del funcional de la densidad y el paquete computacional Gaussian 16 [90], a través de un cálculo *single point* o de energía puntual de las estructuras previamente optimizadas. Se utilizó el funcional de intercambio y correlación B3LYP [82] con correcciones de Grimme [92] y el conjunto base LANL2DZ [119]. Para todos los cálculos, el criterio de convergencia para la energía fue de  $1 \times 10^{-8}$  Ha y las estructuras fueron visualizadas con GaussView 9 [94].

Cabe señalar que las cargas NBO, se calcularon para el modelamiento de la adsorción de furfural, mediante la metodología de clúster, pues está implementado en el paquete computacional Gaussian 16.

### **3.4 GENERALIDADES DE LOS CÁLCULOS PARA SÓLIDOS CRISTALINOS**

Los métodos químico-computacionales modernos permiten en algunos casos reproducir adecuadamente los fenómenos de adsorción mediante clústeres o modelos de borde periódicos (*slabs*) [95,106]. En el presente epígrafe, se presenta cómo se aplica la teoría del funcional de la densidad a sólidos cristalinos empleando condiciones periódicas de contorno.

#### **3.4.1 SÓLIDOS CRISTALINOS, PERIODICIDAD Y BASE DE ONDAS PLANAS**

Como se mencionó en el epígrafe 3.1, la ecuación de Schrödinger se puede resolver de manera exacta para un sistema simple como el átomo de hidrógeno. Sin embargo, para los sistemas polielectrónicos o sólidos cristalinos, los cuales se generan por la repetición de la celda unitaria en el vacío, no es posible resolver la ecuación de Schrödinger de manera tradicional, dado el número de átomos y por ende los electrones que forman parte del sistema. Para superar este inconveniente, es posible imponer condiciones periódicas de contorno con el objetivo de simplificar el tratamiento cuántico del sistema. En este sentido, se puede aplicar el teorema de Floquet-Bloch [123], el cual establece que la función de onda monoeléctronica puede ser representada por el producto de dos funciones, es decir, una con forma de onda plana  $e^{ikr}$  y otra función que represente la periodicidad del cristal  $u_n(r)$ . Dicha descripción se representa en la ecuación 9 [123]:

$$\psi_n(k, r) = e^{ikr} u_n(r) \quad \text{Ec. 9}$$

En esta expresión, el término  $\psi_n$  se le conoce también como función de Bloch. En sistemas de borde periódico es común encontrar los puntos  $k$ , que corresponden a los vectores de red en el espacio recíproco. Así mismo, el conjunto de puntos  $k$  en el espacio recíproco, corresponden a los puntos de muestreo en la denominada primera zona de Brillouin del material, es decir, la región específica del espacio recíproco que es más cercana al origen (0,0,0), denominada punto gamma ( $\Gamma$ ).

Cabe señalar que, en el teorema de Bloch, la función que representa la periodicidad del cristal  $u_n$ , puede ser representada también aplicando al teorema de Fourier:

$$u_n(r) = \sum_G C_{nG} e^{iGr} \quad \text{Ec. 10}$$

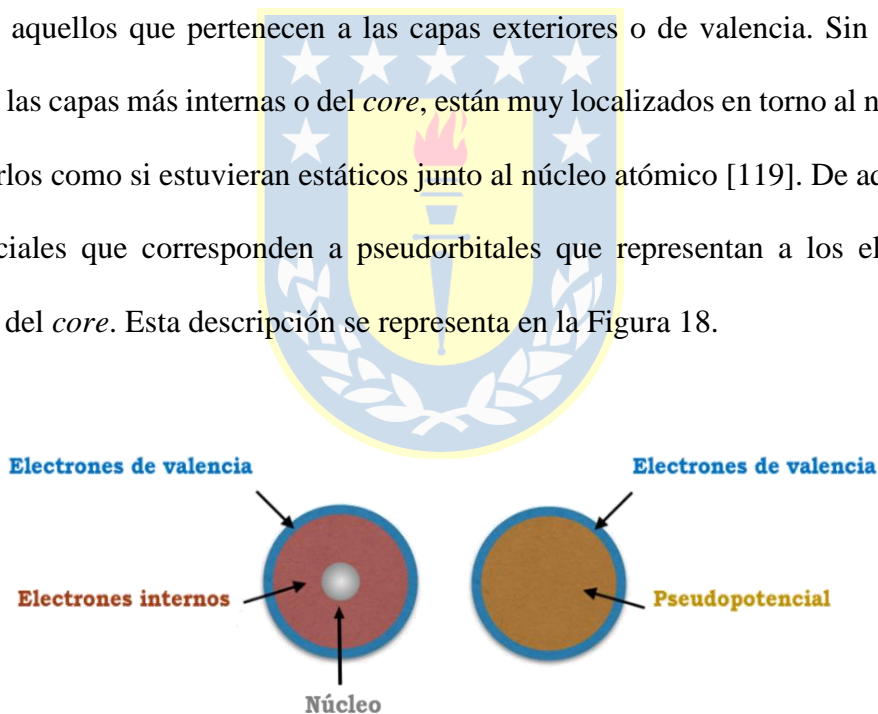
En la ecuación 10 [123], la sumatoria se extiende sobre todos los vectores  $G$  correspondientes a la red recíproca del cristal. Es así como la función de onda electrónica  $\psi_n$ , es posible expresarla como una combinación lineal de ondas planas. La ventaja del formalismo de Bloch es que permite evaluar un número finito de electrones, es decir, aquellos pertenecientes al de la celda unidad. Finalmente, en condiciones periódicas, se debe definir el número de ondas que forman parte del conjunto base para representar a la función de onda. Considerando las ecuaciones de KS, se debe diagonalizar la matriz del operador hamiltoniano, cuyo tamaño está determinado por la energía de corte (*ecutoff*) presentado en la ecuación 11:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \leq \text{ecutoff} \quad \text{Ec. 11}$$

En la expresión 11 [123],  $\hbar$  es la constante de Planck reducida,  $m$  la masa del electrón y el parámetro *ecutoff* corresponde a la energía de corte. Para un sistema dado, es posible seleccionar un número finito de vectores  $k$  que permitan obtener buenas aproximaciones a la energía total del sistema. Una aproximación para reducir el número de funciones de onda son los llamados pseudopotenciales, los cuales se describirán en el siguiente epígrafe.

### 3.4.2 PSEUDOPOTENCIALES

En un sistema extendido constituido por  $n$  átomos, los electrones que son de interés en la química, son aquellos que pertenecen a las capas exteriores o de valencia. Sin embargo, los electrones de las capas más internas o del *core*, están muy localizados en torno al núcleo, lo cual permite tratarlos como si estuvieran estáticos junto al núcleo atómico [119]. De aquí surgen los pseudopotenciales que corresponden a pseudorbitales que representan a los electrones que forman parte del *core*. Esta descripción se representa en la Figura 18.



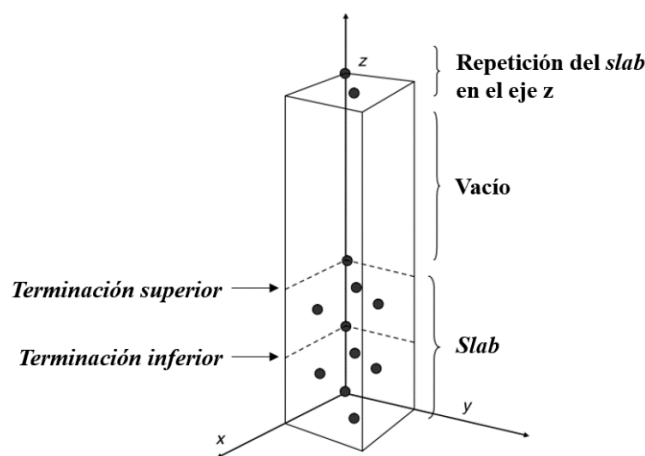
**Figura 18.** Representación esquemática de la aproximación del Pseudopotencial  
(Elaboración propia).



Existen distintos tipos de pseudopotenciales, entre los cuales se destacan los de norma conservada [124] y los Ultrasoft (del inglés *Ultrasoft PseudoPotential*, USPP) [125]. Al utilizar estos últimos, se reduce el número de funciones de base (ondas planas) requeridas para realizar la expansión de los orbitales de valencia [123]. Por lo tanto, estos fueron utilizados para el modelamiento del furfural sobre el modelo de *slab*. Cabe mencionar que este tipo de pseudopotenciales han sido ampliamente utilizados para estudiar la adsorción de moléculas sobre las estructuras tipo perovskitas de SrTiO<sub>3</sub> [126,127].

### 3.4.3 ADSORCIÓN DE FURFURAL SOBRE ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA DE SrTiO<sub>3</sub> MEDIANTE UN MODELO DE *SLAB*

Los modelos basados en condiciones periódicas de contorno (*slabs*) a diferencia de los modelos de clúster, se caracterizan porque un cristal se repite de forma infinita en un espacio periódico y en el vacío [128]. Es por ello que para estudiar la adsorción de furfural sobre la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> se debe construir un modelo periódico en el vacío (*slab*) que permita representar el fenómeno de adsorción, tal como se presenta en la Figura 19 [129].



**Figura 19.** Representación genérica de un modelo de *slab* [129].

Este modelo se obtiene de la celda unitaria, la cual se expande y replica en los ejes x,y,z para definir la extensión de la superficie. Además, se debe seleccionar un espacio vacío (en Angstroms, Å) para evitar la interacción entre las imágenes periódicas de los *slabs* en la dirección z (Figura 19).

Para construir el modelo de *slab* se deben considerar los datos cristalográficos de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>, los cuales fueron presentados en el epígrafe 3.3.1. Sin embargo, previamente se debe considerar la celda unitaria (Figura 15), con el fin de optimizar una serie de parámetros que definen la calidad de la función de onda que describe al sistema en estudio.

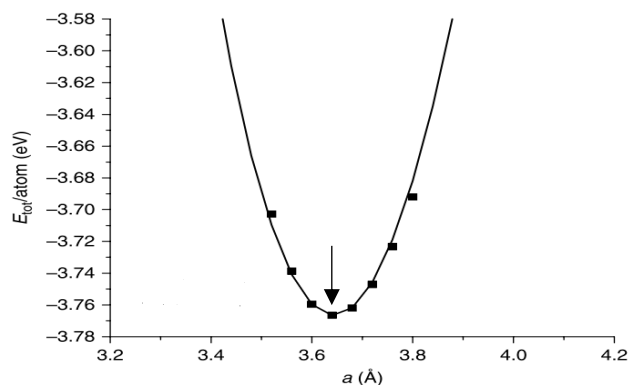
Estos parámetros son: la energía de corte para la energía cinética (*ecutoff*), la cual establece el número de ondas planas que forman parte del conjunto base para representar a la función de onda y el número de puntos *k* utilizados en el espacio recíproco.

Para optimizar estos parámetros, es necesario realizar un estudio de convergencia de la energía total del sistema en función de cada uno de ellos. Afortunadamente es sabido que a partir de ciertos valores de *ecutoff* y puntos *k*, se logra la convergencia con respecto a la energía total del sistema [123]. Finalmente, con los valores de *ecutoff* y puntos *k*, se procede a optimizar la constante de celda del sistema, mediante la ecuación de estado de Birch-Murnaghan (Ecuación 12) [130]. Esta ecuación es una relación energía-volumen que describe el comportamiento de un sólido sometido a una compresión o expansión. Dicha expresión, se presenta a continuación:

$$E_{tot}(a) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{a_0}{a} \right)^2 - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{a_0}{a} \right)^2 - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{a_0}{a} \right)^2 \right] \right\} \quad \text{Ec. 12}$$

En esta ecuación,  $a_0$  corresponde a la constante de celda de equilibrio,  $V_0$  es el volumen de equilibrio por átomo,  $B_0$  es el módulo de compresión del *bulk* a presión cero, y  $B_0 \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T$  correspondiente a la derivada del módulo de compresión del *bulk* con respecto a la presión [129].

Un perfil de la energía total v/s la constante de celda, se presenta en la Figura 20. Como se observa, el mínimo de esta parábola será la constante de celda que estará de acuerdo con el mínimo de energía (constante de celda óptima).



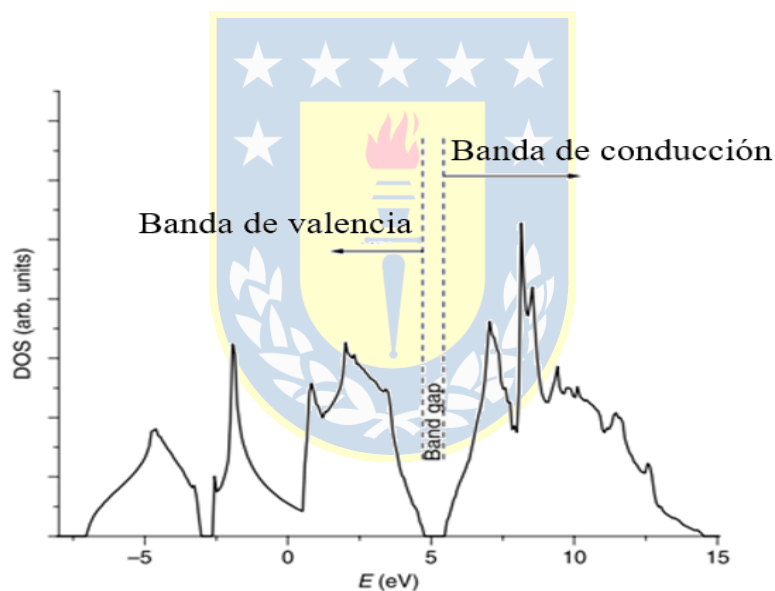
**Figura 20.** Perfil de energía total de una estructura cristalina en función de la constante de celda  $a$  (Å). Ajuste por la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [129,130].

Para estos cálculos, se utilizó el paquete computacional *Quantum Espresso v6.3* [131] y el funcional PBE [81]. En primer lugar, se evaluó la convergencia de la energía total del sistema en función de la energía de corte (*ecutoff*). Con el valor óptimo de este parámetro, se varió de forma consecutiva la malla de puntos  $k$  ( $nk_1 \times nk_2 \times nk_3$ ), hasta 10 puntos en el espacio recíproco. Una vez optimizado este parámetro, se procedió a evaluar la energía total con respecto a la constante de celda mediante la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [130].

Por lo tanto, una vez optimizados los parámetros de *ecutoff*, puntos  $k$  y constante de celda, se procedió a caracterizar la estructura electrónica y construir el modelo de losa (*slab*), cuya representación particular para esta investigación de tesis doctoral, se presentará en el capítulo de resultados.

### 3.4.4 DENSIDAD DE ESTADOS (DOS)

La estructura electrónica de SrTiO<sub>3</sub> puede ser caracterizada mediante la densidad de estados (del inglés *Density of States*, DOS), que corresponde a la distribución de los niveles de energía en un sistema [132]. En un perfil típico de DOS, la energía se expresa en términos de la energía o nivel de Fermi ( $E_f$ ), que indica el estado que separa los niveles electrónicos ocupados que conforman la banda de valencia (del inglés *Valence Band*, VB), de los desocupados que conforman la banda de conducción (del inglés *Conduction Band*, CB). La energía que separa ambas regiones se denomina *band gap* o brecha de energía. Esta descripción se representa en la Figura 21.



**Figura 21.** Perfil de densidad de estados (DOS) [123].

En el contexto de esta tesis doctoral, la caracterización electrónica del modelo de SrTiO<sub>3</sub>, se realizará mediante la densidad de estados parciales (del inglés *Partial Density of States*, PDOS). En este caso, la PDOS muestra la proyección de la DOS total sobre los diferentes componentes

del momento angular, permitiendo dilucidar las contribuciones de los orbitales atómicos específicos a los estados electrónicos y la interacción entre ellos con el fin de caracterizar el carácter covalente e iónico de los enlaces [133].

### 3.4.5 MODELO DE *SLAB* E INTERACCIÓN FURFURAL - SUPERFICIE

La construcción del modelo de *slab* se realizó con el Programa *Material Studio Modeling* [134] y su visualización se llevó a cabo con los Programas *xCrySDen* ((X-window) *Crystalline Structures and Densities*) [135] y *VESTA* (*Visualisation for Electronic Structural Analysis*) [136].

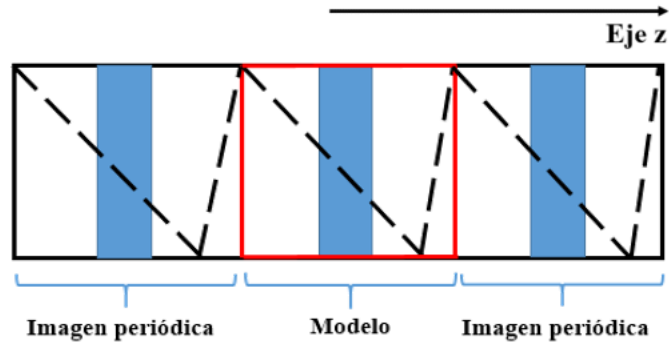
Para estudiar la adsorción de furfural sobre el modelo de *slab* de SrTiO<sub>3</sub>, se evaluaron múltiples configuraciones de interacción, de acuerdo a la descripción presentada en el epígrafe 3.3.3. Los cálculos se realizaron con el paquete computacional *Quantum Espresso v6.3* [131] con el funcional de intercambio y correlación PBE [81] con correcciones de Grimme (PBE-D3) [92]. Cuando se ejecutan cálculos en paquetes computacionales que utilizan condiciones periódicas de contorno, se debe seleccionar un número adecuado de puntos *k* en cada eje del espacio recíproco. En particular, para un sistema de mayor cantidad de átomos como un *slab*, es adecuado realizar los cálculos de optimización con el punto de mayor simetría: gamma ( $\Gamma$ ). Luego, una vez obtenidas las estructuras del furfural adsorbido, se procede a realizar los cálculos *single point* o de energía puntual con una mayor cantidad de puntos *k* para mejorar la precisión del resultado [116,137]. En este sentido, el uso de una cantidad determinada de puntos *k*, dependerá de las capacidades computacionales disponibles. Por esta razón, el punto gamma ( $\Gamma$ ), es adecuado para realizar una gran cantidad de cálculos que involucran por ejemplo, la búsqueda de una gran cantidad de estructuras interactuantes entre el furfural y la superficie. Luego de

estos cálculos, se realiza una selección en función de las energías obtenidas y se realiza un cálculo con una mayor cantidad de puntos  $k$ , que para esta tesis doctoral fue de  $3 \times 3 \times 1$  [116,137]. Para este estudio, todos los átomos del sistema se dejaron relajar hasta un criterio de convergencia para la energía de  $1 \times 10^{-6}$  Ry (criterio de convergencia aumentado en relación al propuesto por el paquete computacional,  $1 \times 10^{-3}$  Ry, para una mayor precisión del resultado).

### 3.4.6 CORRECCIÓN DEL MOMENTO DIPOLAR GENERADO POR LAS CONDICIONES DE PERIODICIDAD

Un modelo de *slab* como el presentado en la Figura 19, tiene dos modelos de superficie terminados en una capa atómica superior e inferior. En los modelos periódicos, cuando la disposición atómica en ambas superficies es idéntica, se dice que el modelo de *slab* es simétrico. En este caso, el dipolo generado por las condiciones de periodicidad se compensa automáticamente, por las características simétricas de la superficie [123,138,139]. Sin embargo, cuando al modelo de *slab* se coloca una molécula polar, como es el caso del furfural, es posible que se genere un momento dipolar artificial debido a la asimetría del modelo resultante. Por lo tanto, se debe incorporar una corrección al momento dipolar que permita compensar el dipolo artificial, el cual se repite por las condiciones de periodicidad en la dirección  $z$  [140].

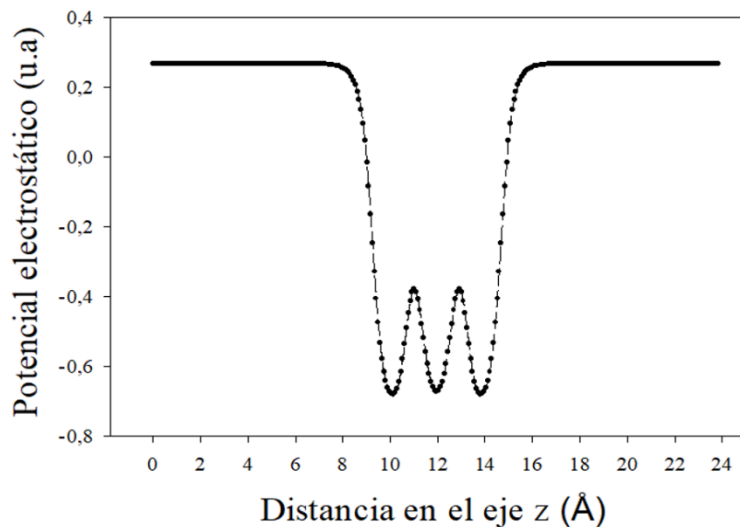
Para una adecuada corrección, el espacio vacío del modelo de *slab* debe ser lo suficientemente grande como para que el cambio de pendiente de la corrección dipolar se produzca en la región de vacío y no en el modelo de *slab* [140]. En la Figura 22 se presenta esquemáticamente la descripción mencionada anteriormente, siendo las líneas punteadas la representación del llamado *saw like potential*, *sawtooth* o potencial de diente de sierra, que cancela el dipolo artificial generado por las condiciones de periodicidad en la dirección  $z$  [140], mientras que los rectángulos azules corresponden a los modelos de *slab* que se replican en la dirección  $z$ .



**Figura 22.** Potencial de diente de sierra o “*sawtooth*” aplicado a un modelo de *slab* (Elaboración propia).

En los programas en que se modelan sistemas en condiciones periódicas de contorno, se han implementado correcciones que permiten cancelar el momento dipolar artificial. Para comprobar que las correcciones se aplican correctamente, se debe realizar un perfil de potencial electrostático  $V(z)$  v/s distancia en el eje  $z$  [141] para comprobar si el momento dipolar en las dos zonas del vacío están alineados o bien evaluando la magnitud de la corrección en el archivo de salida una vez que el cálculo ya ha convergido. En la Figura 23, se presenta este perfil, en donde se observa que entre las zonas de  $0 - 7,5 \text{ \AA}$  y  $17,0 - 23,5 \text{ \AA}$ , el potencial electrostático  $V(z)$  permanece invariante en el vacío.

Para determinar la corrección dipolar, se utilizó el paquete computacional *Quantum Espresso* v6.3 [131], llevando a cabo para cada modelo de interacción furfural-superficie, un cálculo *single point* con una malla de puntos  $k$  de  $3 \times 3 \times 1$  y un criterio de convergencia de  $1 \times 10^{-6}$  Ry.



**Figura 23.** Perfil de potencial electrostático  $V(z)$  para un modelo de *slab* genérico de 3 capas atómicas de (Elaboración propia).

### 3.4.7 EVALUACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA MEDIANTE EL ANÁLISIS POBLACIONAL DE LÖWDIN (LPA)

Para la evaluación de la transferencia de carga, existen diversos métodos que permiten calcular las cargas atómicas, siendo uno de ellos el de las cargas de Mülliken [142], que se definen en función de los orbitales. En este análisis, todas las contribuciones electrónicas de carga de los orbitales ocupados se suman para cada átomo. No obstante, el inconveniente de este análisis radica en su formalismo matemático y físico, pues las cargas de Mülliken sólo son significativas si la base utilizada para construir los orbitales se puede asociar con un sitio atómico. Adicionalmente, las funciones de base generalmente no forman un conjunto ortogonal completo. Es por ello que, con el paso de los años, se han propuestos otros métodos para el análisis poblacional de electrones en los sistemas moleculares, tales como el análisis de Löwdin [143], el cual es idéntico al de Mülliken, pero surge de un conjunto de bases ortogonalizadas. Esto hace que las cargas de Löwdin sean más sensibles con respecto al número de electrones en cada



orbital atómico, por lo que son más representativas que las cargas de Mülliken. El paquete computacional *Quantum Espresso v6.3* [131], cuenta con un algoritmo para calcular estas cargas y ha sido ampliamente utilizado en los estudios realizados por Carlotto y *col.* para SrTiO<sub>3</sub> [65,66]. La ventaja de este análisis es que permite estimar la población de electrones que se alojan en los orbitales de los átomos que participan en la adsorción.

Para el cálculo de las cargas de Löwdin, se utilizó el paquete computacional *Quantum Espresso v6.3* [131], llevando a cabo un cálculo *single point* con una malla de puntos *k* de 3 x 3 x 1 y un criterio de convergencia de  $1 \times 10^{-6}$  Ry.

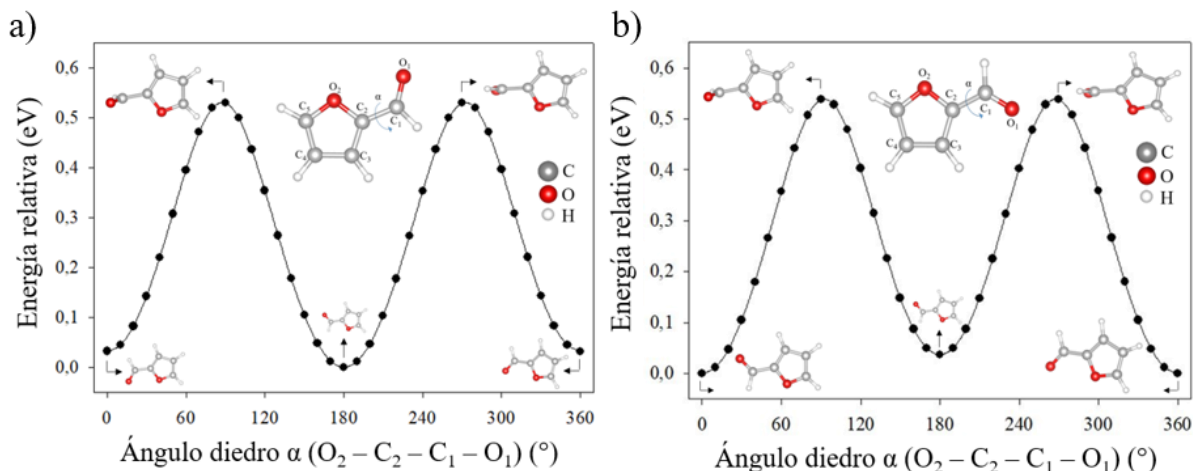


## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

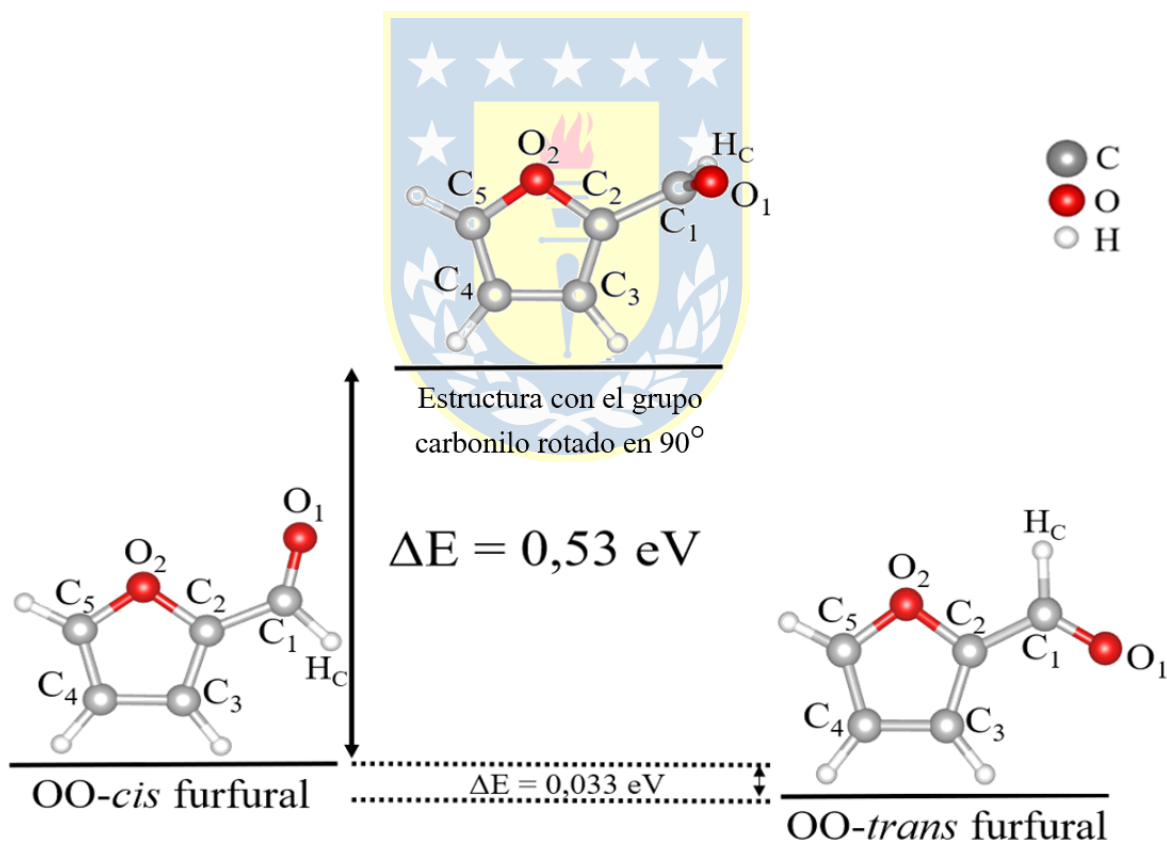
### 4.1 ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL FURFURAL

Los resultados del análisis conformacional del furfural se presentan en la Figura 24. El *scan* se realizó partiendo de la estructura inicial, OO-*cis* furfural (Figura 24a) y el OO-*trans* furfural (Figura 24b). En la Tabla B1 del epígrafe de anexos, se presentan los ángulos de rotación y las energías respectivas. De acuerdo a la Figura 24, se obtienen dos posibles estructuras de mínima energía con una diferencia entre ambas de 0,033 eV (Figura 25). Dado lo anterior, es esperable para ambas conformaciones, que las distancias de enlace sean similares, lo cual se presenta en el Anexo C. Por otro lado, la barrera de energía de interconversión entre ambos conformémeros es de 0,53 eV (Figura 25), siendo por ejemplo, ligeramente mayor en comparación con la barrera de interconversión entre las conformaciones de silla del ciclohexano, la cual es de 0,46 eV [144]. En relación a otros reportes del análisis conformacional del furfural, los resultados teóricos presentados en la Figura 24 y 25, son similares a los obtenidos mediante las técnicas de difracción de electrones y espectroscopia de microondas [87,145].

Debido a la pequeña diferencia de energía entre las conformaciones OO-*cis* y OO-*trans* furfural (0,033 eV) presentadas en la Figura 24, se consideraron ambas estructuras para estudiar la adsorción de furfural sobre las superficies de las estructuras tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>, parcialmente sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu) y *slab* de SrTiO<sub>3</sub>.



**Figura 24.** Análisis conformacional del furfural, con el barrido de energía conformacional realizado a partir de la estructura del **a)** OO-*cis*, **b)** OO-*trans* furfural (Elaboración propia).



**Figura 25.** Perfil de barrera de energía rotacional entre los conformeros OO-*cis* y OO-*trans* furfural (Elaboración propia).

Desde el punto de vista electrónico, se caracterizaron los conformeros *OO-cis* y *OO-trans* furfural a través de las cargas NBO presentadas en la Tabla 2:

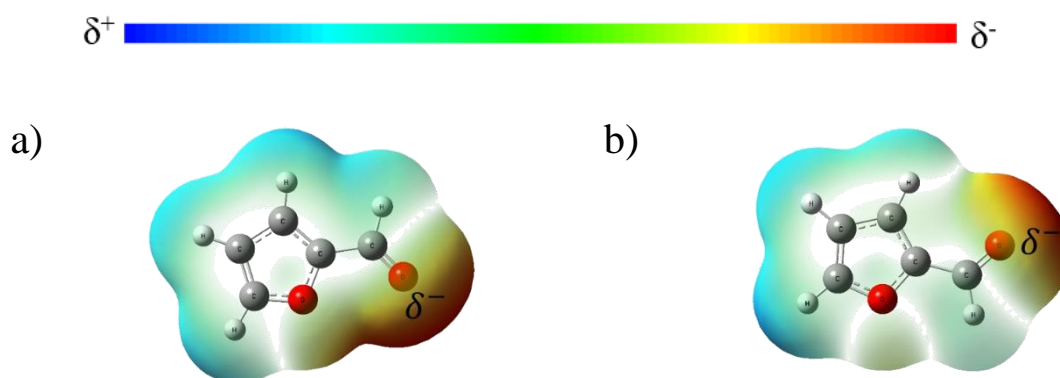
**Tabla 2.** Cargas NBO para el *OO-cis* furfural y el *OO-trans* furfural.

Átomo	<i>OO-cis</i> <i>furfural</i>	<i>OO-trans</i> <i>furfural</i>
O <sub>1</sub>	-0,53	-0,55
C <sub>1</sub>	0,33	0,33
C <sub>2</sub>	0,16	0,17
C <sub>3</sub>	-0,23	-0,22
C <sub>4</sub>	-0,31	-0,30
C <sub>5</sub>	0,17	0,16
O <sub>2</sub>	-0,47	-0,49

Como se observa en esta tabla, el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) es el que concentra mayor densidad electrónica, lo cual sugiere que la reactividad está gobernada por el oxígeno del grupo carbonilo (O<sub>1</sub>) en lugar del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>).

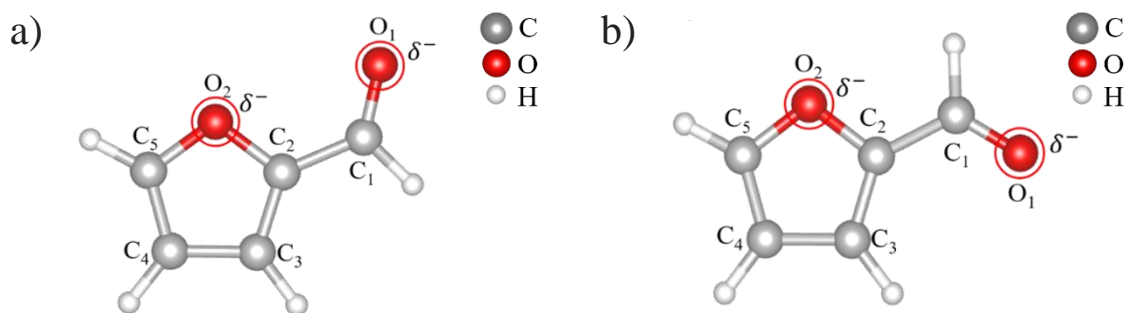
Como se mencionó en el epígrafe 3.2, otra de las herramientas que permiten visualizar la distribución de electrones en una molécula, son los mapas de potencial electrostático. En la Figura 26, se presentan dichos mapas para ambos conformeros, en donde la región denotada como  $\delta^-$ , representa la zona de mayor densidad electrónica. Dicha descripción es apoyada con la leyenda, en donde la zona de extrema derecha (color rojo), representa una región con acumulación de densidad electrónica y a medida que se desplaza hacia la izquierda (color azul), se representa la deficiencia electrónica de la molécula. Para ambas conformaciones, la zona de mayor densidad electrónica corresponde al oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>). Este resultado es el esperado, considerando la alta polarización del enlace C=O, atribuido a la mayor

electronegatividad del átomo de oxígeno. En el caso del anillo furánico, la densidad electrónica, se encuentra deslocalizada.



**Figura 26.** Mapas de potencial electrostático para el **a) OO-*cis*** y **b) OO-*trans*** furfural  
(Elaboración propia).

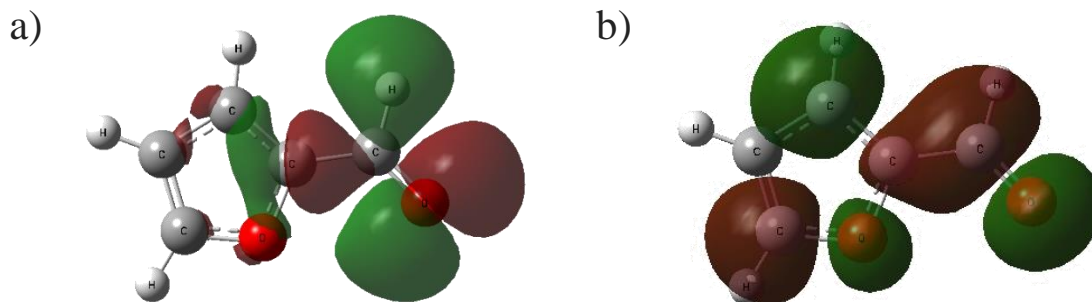
De acuerdo a los resultados presentados en el estudio conformacional del adsorbato (Figura 24), cargas NBO (Tabla 2), y los mapas de potencial electrostático (Figura 26), se concluye que el oxígeno carbonílico ( $O_1$ ) del OO-*cis* y OO-*trans* furfural, es el que concentra mayor densidad electrónica. No obstante, el oxígeno del anillo furánico ( $O_2$ ) también concentra parte de la densidad electrónica de la molécula, por ser más electronegativo que los átomos de carbono del anillo aromático. Por estas razones, se consideraron ambos átomos para estudiar la adsorción del furfural (Figura 27) sobre el modelo de superficie terminado en  $TiO_2$  del clúster de  $SrTiO_3$ ,  $SrM_xTi_{1-x}O_3$  (M: Co, Cu) y *slab* de  $SrTiO_3$ .



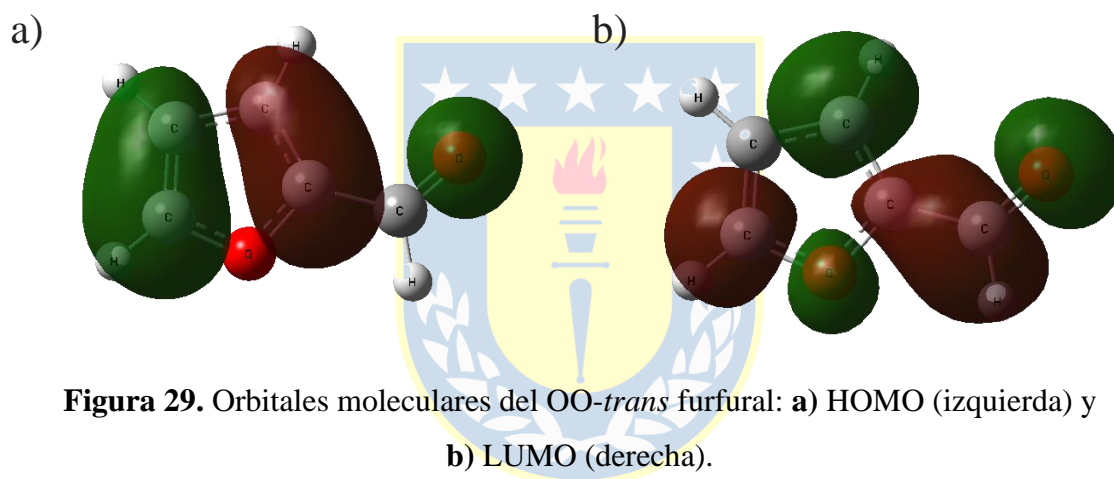
**Figura 27.** Átomos seleccionados de las conformaciones a) OO-*cis* y b) OO-*trans* furfural para evaluar los modos de adsorción con la superficie de la perovskita de SrTiO<sub>3</sub> (Elaboración propia).

Sin embargo, dado que el anillo aromático posee densidad electrónica deslocalizada, no se puede descartar una interacción con la superficie, a través por ejemplo de su orbital  $\pi^*$ . Dado lo anterior, se consideró también como un posible sitio de adsorción en la superficie, lo cual se presentará en el epígrafe 4.2.2.

En las Figuras 28 y 29 se presentan los orbitales moleculares de frontera, HOMO y LUMO, del OO-*cis* y el OO-*trans* furfural, respectivamente. Como se observa en estas Figuras, para ambos conformeros, se obtuvieron los orbitales moleculares característicos del grupo carbonilo. En la Figura 28a se evidencia la alta densidad alrededor del enlace C=O, lo que da cuenta de la susceptibilidad de este enlace a interactuar con sitios de menor densidad electrónica [145-147]. Lo anterior también está influenciado por los pares libres de electrones de los átomos de oxígeno (furánico y carbonílico). Además, como era de esperar, se observa una clara contribución de los orbitales p del anillo furánico a los orbitales moleculares, siendo esto más evidente en el orbital HOMO del OO-*trans* furfural (Figura 29a).



**Figura 28.** Orbitales moleculares del OO-*cis* furfural: **a)** HOMO (izquierda) y **b)** LUMO (derecha).



**Figura 29.** Orbitales moleculares del OO-*trans* furfural: **a)** HOMO (izquierda) y **b)** LUMO (derecha).

Finalmente, es importante destacar que el conformero predominante del furfural en fase gaseosa es el OO-*trans* furfural [148]. En tanto que en solvente acuoso, la forma predominante es el OO-*cis* furfural [89]. Sin embargo, la relación de las poblaciones OO-*cis*/OO-*trans* dependerá de la constante dieléctrica del entorno molecular [88]. A pesar de lo anterior, es importante aclarar que el modelamiento de la adsorción de furfural sobre las superficies de SrTiO<sub>3</sub>, parcialmente sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu) y *slab* de SrTiO<sub>3</sub> se llevó a cabo en el vacío.

## **4.2 ADSORCIÓN DE FURFURAL SOBRE ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA DE SrTiO<sub>3</sub> MEDIANTE UN MODELO DE CLÚSTER**

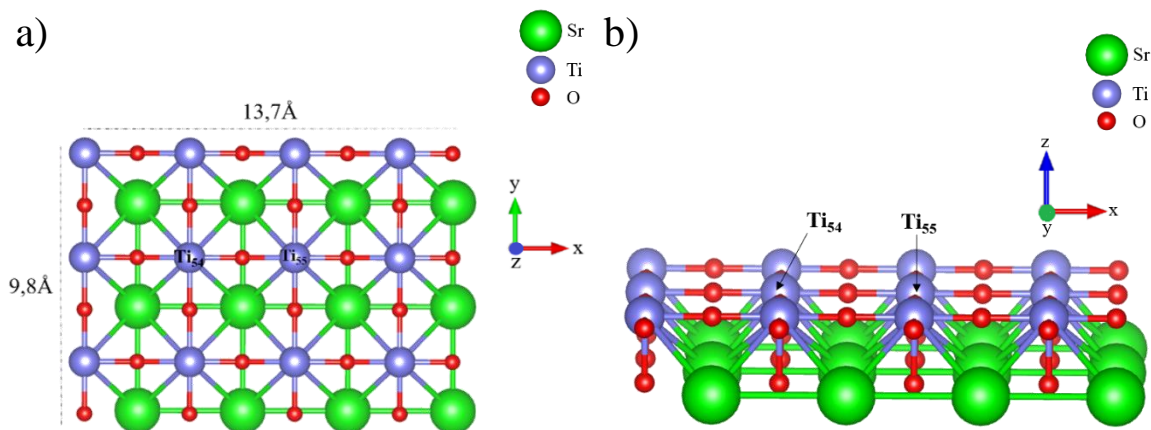
En el presente epígrafe se aborda el problema del modelamiento de la adsorción de furfural sobre la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> utilizando un modelo de clúster, el cual considera una porción estructural representativa del material, de acuerdo a lo descrito en el epígrafe 3.3.1. En primera instancia, se presentarán los resultados del modelamiento del clúster de SrTiO<sub>3</sub>, para luego mostrar los diferentes modelos de interacción de furfural, sus respectivas energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y el análisis de transferencia de carga mediante el cálculo de las cargas NBO [120].

### **4.2.1 MODELAMIENTO DEL CLÚSTER DE SrTiO<sub>3</sub>**

El modelo de clúster se construyó a partir de la celda unitaria de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>, presentada en la Figura 15, la cual fue replicada y expandida en proporción 4 x 3 en los ejes x e y, resultando en un modelo constituido por 60 átomos, dos capas atómicas y un área superficial de 13,7 x 9,8 Å<sup>2</sup> (Figura 30a). Este modelo ha sido utilizado en recientes investigaciones en la adsorción de glicerol y alcoholes derivados de la biomasa [57,58,149], y está diseñado para estudiar la adsorción de una molécula de furfural por clúster de SrTiO<sub>3</sub>. Además, la extensa área superficial en la dirección x e y (13,7 x 9,8 Å<sup>2</sup>), permite dar libertad al adsorbato para interactuar con los átomos de la superficie en el centro del clúster y no en los bordes del modelo (periferia).

Finalmente, en base al modelo de la Figura 30 se identificaron los posibles sitios de interacción del furfural con la superficie, siendo el Ti<sub>54</sub> y Ti<sub>55</sub>, los átomos que participan directamente en la interacción con los oxígenos del furfural, lo cual será descrito en detalle en el siguiente epígrafe.

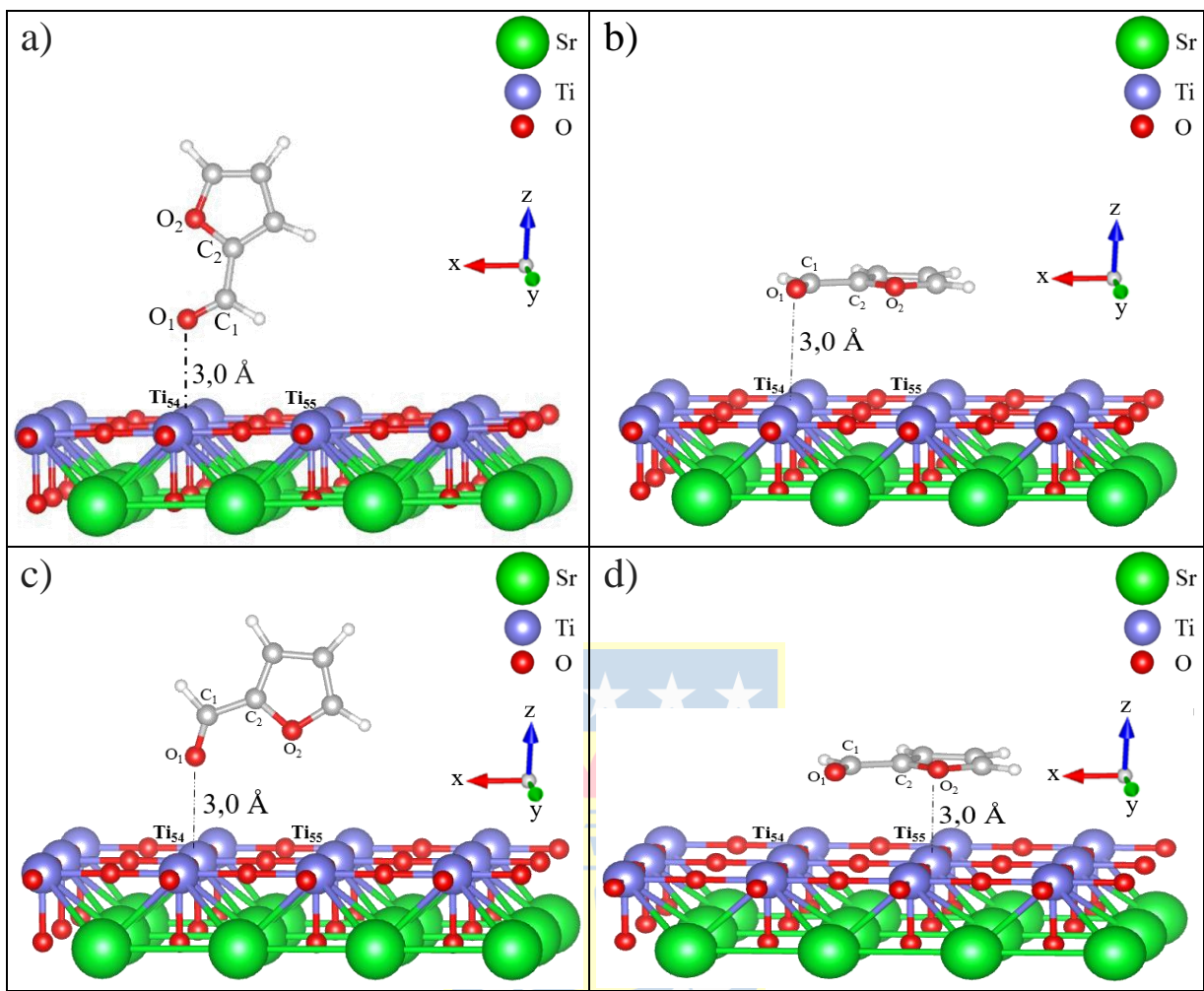




**Figura 30.** Modelo de clúster con superficie terminada en  $\text{TiO}_2$  de la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$  **a)** Vista superior, Plano xy, **b)** Vista frontal, Plano xz. (Elaboración propia).

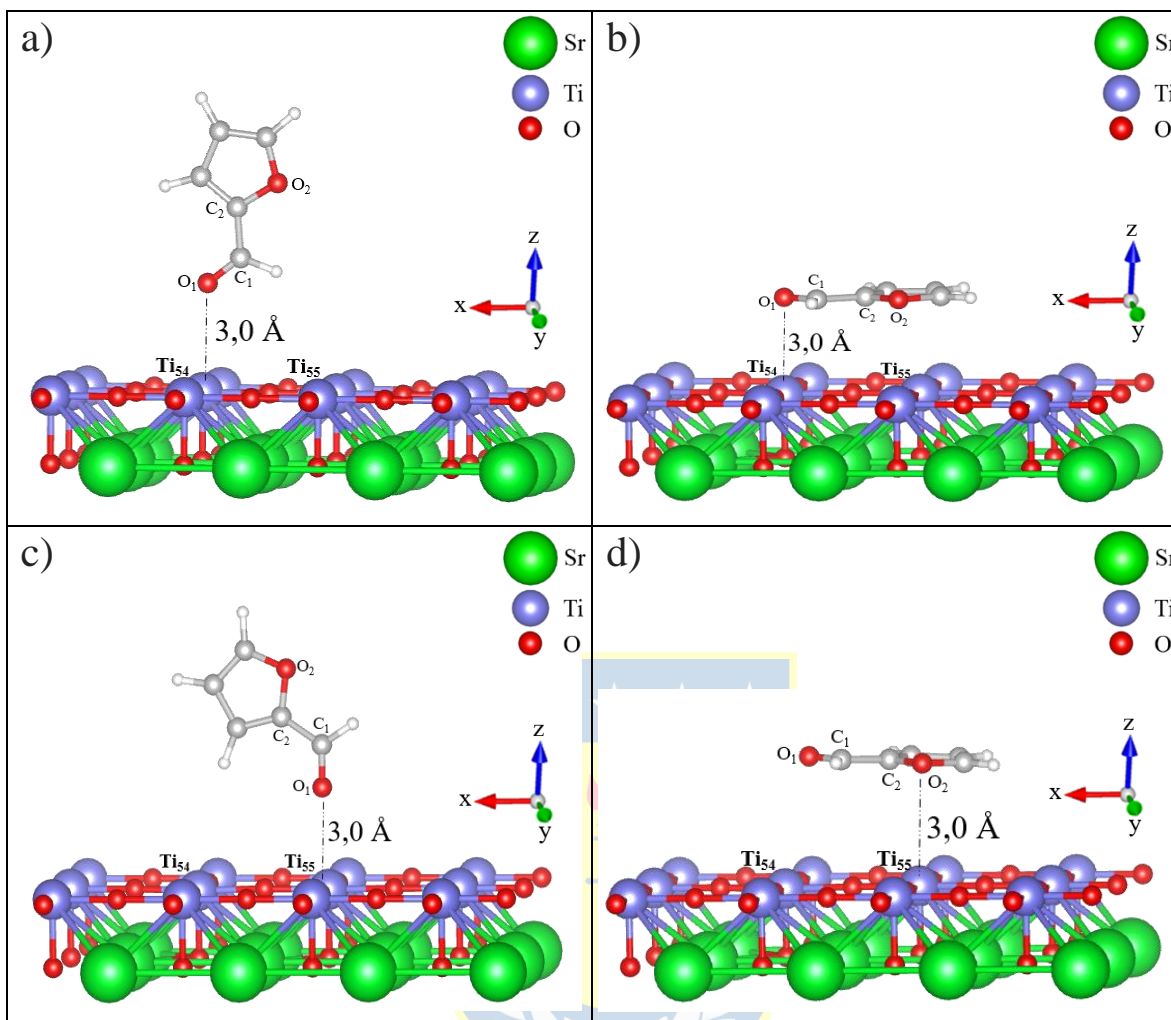
#### 4.2.2 MODELOS DE INTERACCIÓN FURFURAL – SUPERFICIE SOBRE EL CLÚSTER DE $\text{SrTiO}_3$

Para el estudio de la adsorción de furfural sobre  $\text{SrTiO}_3$ , las conformaciones *OO-cis* y *OO-trans* furfural fueron posicionadas en varias orientaciones a una distancia de 3,0 Å de la superficie, resultando en seis posibles modos de interacción sobre el clúster de  $\text{SrTiO}_3$ , (Figuras 31 y 32). Específicamente en la Figura 31, el *OO-cis* furfural fue posicionado con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo ( $\text{O}_1$ ) alineado al átomo de titanio superficial en un modo de adsorción perpendicular (estructuras **a** y **c**), mientras que en las estructuras **b**, **c** y **d**, se privilegia la interacción de los dos átomos de oxígeno del adsorbato (carbonílico  $\text{O}_1$  y furánico  $\text{O}_2$ ) con la superficie. Además, en las estructuras **b** y **d**, el adsorbato también puede interactuar con la superficie a través del sistema  $\pi$ -deslocalizado del anillo aromático.



**Figura 31.** Estructuras iniciales del OO-*cis* furfural sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub>. Plano xz.  
(Elaboración propia).

En la Figura 32, el OO-*trans* furfural fue posicionado con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo (O<sub>1</sub>) alineado al átomo de titanio superficial en un modo de adsorción perpendicular (estructuras **a** y **c**), mientras que en las estructuras **b** y **d**, se privilegia la interacción de los dos átomos de oxígeno del adsorbato (carbonílico O<sub>1</sub> y furánico O<sub>2</sub>) con la superficie. De forma análoga al OO-*cis* furfural, en las estructuras **b** y **d**, el adsorbato también puede interactuar con la superficie a través del sistema  $\pi$ -deslocalizado del anillo aromático.

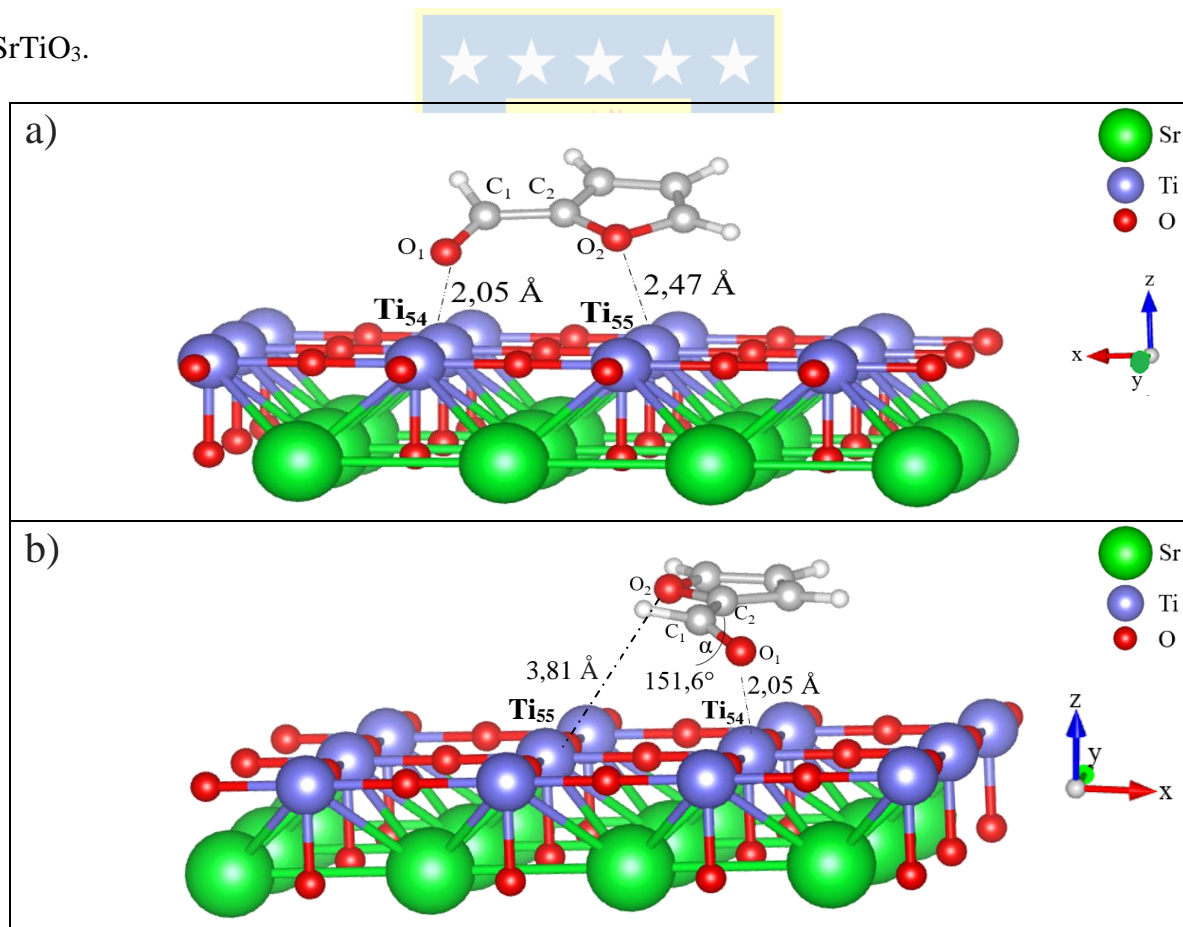


**Figura 32.** Estructuras iniciales del OO-*trans* furfural sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub>. Plano xz. (Elaboración propia).

Estas diferentes orientaciones del OO-*cis* y OO-*trans* furfural sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub>, permiten garantizar que la exploración de las posibles interacciones entre el adsorbato sobre la superficie es amplia, entendiendo las características estructurales y electrónicas estudiadas experimentalmente para este tipo de materiales, particularmente la existencia de sitios ácidos de Lewis en el modelo de superficie terminado en TiO<sub>2</sub>, Ti(IV), que pueden favorecer la interacción

con el furfural, como lo ha reportado Foo y *col.* en la adsorción de 2-propanol en titanatos y zirconatos alcalinotérreos [47].

Las estructuras del OO-*cis* y OO-*trans* furfural adsorbido más estables se presentan en las Figuras 33a y 33b, respectivamente. Las estructuras en vista superior, se presentan en la Figura D1 del anexo D. Las distancias de interacción furfural – superficie (Å) se resumen en la Tabla 3. Es importante señalar que al evaluar todos los modos de interacción sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub> (Figuras 31 y 32), se obtuvieron las mismas estructuras del furfural adsorbido (para cada conformero), lo cual sugiere que en esta metodología, el adsorbato adopta una geometría de mínima energía al interactuar con el modelo de superficie terminado en TiO<sub>2</sub> del clúster de SrTiO<sub>3</sub>.



**Figura 33.** Estructuras del furfural adsorbido más estable de a) OO-*cis* furfural, b) OO-*trans* furfural sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub>. Plano xz. (Elaboración propia).

De acuerdo a la Figura 33a, el OO-*cis* furfural se adsorbe mediante la interacción del oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) con el átomo de titanio superficial (Ti<sub>54</sub>) a una distancia de 2,05 Å. Además, se observa la interacción entre el oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) con el átomo de Ti<sub>55</sub> a una distancia de 2,47 Å.

Por otro lado, el OO-*trans* furfural (Figura 33b) se adsorbe a través de la interacción del oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) con el átomo Ti<sub>54</sub> a una distancia de 2,05 Å y el oxígeno furánico situado a 3,81 Å del átomo de titanio más cercano de la superficie. A diferencia de lo observado en el conformero OO-*cis*, en esta estructura se observa que el plano del grupo carbonilo está inclinado con respecto al plano del anillo furánico, con un ángulo diedro  $\alpha$  de O<sub>2</sub> - C<sub>2</sub> - C<sub>1</sub> - O<sub>1</sub> es de 151,6°.

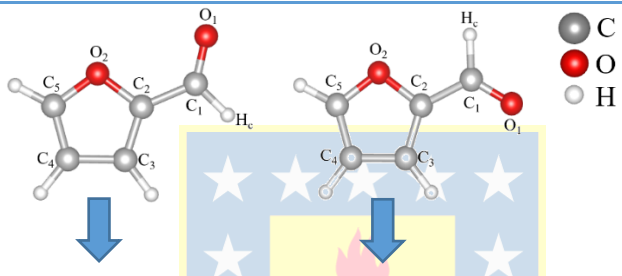
**Tabla 3.** Distancias de interacción adsorbato – superficie del clúster de SrTiO<sub>3</sub> (Å) para las estructuras más estables del furfural adsorbido.

Estructura del furfural adsorbido	Distancia de interacción (Å)	
	Superficie con el OO- <i>cis</i> furfural	Superficie con el OO- <i>trans</i> furfural
Ti <sub>54</sub> -O <sub>1</sub>	2,05	2,05
Ti <sub>55</sub> -O <sub>2</sub>	2,47	3,81

En la Tabla 4 se presentan los cambios en las longitudes de enlace del adsorbato antes y después de la adsorción. De acuerdo a lo presentado en esta tabla, para ambas conformaciones del furfural (OO-*cis* y OO-*trans*), la mayor diferencia con respecto al adsorbato aislado, se evidenció para el enlace C<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> perteneciente al grupo carbonilo, aumentando 0,07 Å (1,21 Å y 1,28 Å, para el furfural aislado y adsorbido, respectivamente). Esto es atribuido a la fuerte interacción del átomo de oxígeno (O<sub>1</sub>) con el átomo de titanio superficial (Ti<sub>54</sub>). Por otro lado,

el enlace C<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> y C<sub>5</sub>-O<sub>2</sub> del anillo aromático, aumentó entre 0,05 Å a 0,07 Å, atribuido a las interacciones con la superficie. Finalmente, con respecto a las longitudes de enlace del anillo aromático, no se observaron diferencias importantes, corroborando que la interacción con la superficie está guiada a través de los átomos de oxígeno del adsorbato.

**Tabla 4.** Longitudes de enlace del OO-*cis* y OO-*trans* furfural antes y después de la adsorción sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub>.



Átomo	OO- <i>cis</i> <i>furfural</i>	OO- <i>trans</i> <i>furfural</i>	OO- <i>cis</i> <i>furfural</i> adsorbido	OO- <i>trans</i> <i>furfural</i> adsorbido
C <sub>1</sub> -H	1,12	1,12	1,12	1,12
C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,21	1,21	1,28	1,28
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,45	1,45	1,48	1,47
C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1,37	1,37	1,44	1,43
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,37	1,37	1,40	1,41
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,42	1,42	1,44	1,44
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,37	1,37	1,39	1,40
C <sub>5</sub> -O <sub>2</sub>	1,35	1,35	1,42	1,40

Las energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para las estructuras más estables del furfural adsorbido sobre el clúster de  $SrTiO_3$  (Figura 33), se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para las estructuras del *OO-cis* y *OO-trans* furfural adsorbido sobre el clúster de  $SrTiO_3$ .

Conformación del adsorbato	$E_{ads}$ (eV)
<i>OO-cis</i> furfural	-1,30
<i>OO-trans</i> furfural	-1,03

De acuerdo a estos resultados, se observa que la interacción de ambos conformeros del furfural sobre el clúster de  $SrTiO_3$  está favorecida, pues  $E_{ads} < 0$  (-1,30 eV y -1,03 eV para el *OO-cis* y *OO-trans* furfural, respectivamente), lo cual se atribuye a la existencia de un centro metálico deficiente en densidad electrónica en la superficie, ácido de Lewis Ti(IV), capaz de interactuar a través del oxígeno carbonílico del furfural ( $O_1$ ), el cual actúa como un donador de densidad electrónica (base de Lewis). Este análisis ha sido reportado, por ejemplo, en el estudio de Wang y *col.* en la reacción de oxidación fotocatalítica del alcohol furfúrico a furfural sobre una nanocapa de  $H_{1.4}Ti_{1.65}O_4 \cdot H_2O$  [150]. En esta investigación, los autores concluyen que los átomos de titanio presentes en la superficie, actúan como sitios ácidos de Lewis, capaces de coordinar al átomo de oxígeno del adsorbato y en consecuencia facilitar la reacción fotocatalítica. Polo-Garzón y *col.* reportaron que los modelos de superficie terminados en  $TiO_2$ , son los que poseen un mayor carácter ácido de Lewis, lo cual está dado por el Ti(IV) [135,148] capaz de coordinar adsorbatos oxigenados. Por otro lado, se ha informado la adsorción del 2-propanol y ácido acético en estos modelos de superficie de  $SrTiO_3$  [47,149]. En particular, estas investigaciones explican la interacción entre el adsorbato y la superficie utilizando la teoría ácido-base de Lewis [57,58], la cual describe al titanio(IV) como aceptora de densidad

electrónica, mientras que un adsorbato que contenga un par solitario de electrones se comporta como un donador de densidad electrónica. Desde el punto de vista de la teoría de Pearson, la cual clasifica los ácidos y bases en términos de su dureza y blandura [151,152], es importante señalar que en una superficie sin defectos como SrTiO<sub>3</sub> (Figura 30), el titanio(IV), es un ácido duro. Sin embargo, en las exhaustivas investigaciones realizadas por Polo-Garzón y *col.* se limitan a utilizar sólo la teoría ácido-base de Lewis [108,155] para explicar las interacciones adsorbato-superficie.

Finalmente, en base a los resultados de la Tabla 5 se observa que las energías de adsorción de las estructuras del OO-*cis* y OO-*trans* furfural sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub> (presentados en la Figura 33), difieren en 0,27 eV. Esto puede ser atribuido (por un factor estructural del adsorbato), a la interacción favorable del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) del OO-*cis* furfural a 2,47 Å de la superficie (Figura 33a), en comparación con la distancia de 3,81 Å del OO-*trans* furfural con la superficie (Figura 33b). Sin embargo, tampoco se puede descartar una interacción del sistema  $\pi$ -deslocalizado y el metal de la superficie, como se puede también evidenciar en la Figura D1b del epígrafe de anexos.

Finalmente, en ambos casos se observa una inclinación del OO-*cis* furfural con respecto a la superficie. Este comportamiento ha sido descrito previamente por Kojčinović y *col.*, señalando que las configuraciones de adsorción más favorables del furfural sobre óxidos mixtos, son aquellas en que el adsorbato está plano o ligeramente inclinado con respecto a la superficie [55].



### 4.2.3 EVALUACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA MEDIANTE EL MÉTODO NBO

Desde el punto de vista electrónico, para describir la transferencia de carga de las estructuras más estables del furfural adsorbido presentadas en la Figura 33, se utilizó el método NBO [120]. En la Tabla 6 se presentan las cargas NBO para el furfural aislado, superficie y furfural adsorbido. Cabe señalar que se muestran las cargas NBO de los átomos O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, Ti<sub>54</sub> y Ti<sub>55</sub>, pues son los que participan directamente en la adsorción.

**Tabla 6.** Cargas NBO de los átomos señalados para el OO-*cis* furfural, OO-*trans* furfural, superficie y las estructuras más estables del furfural adsorbido.

Átomo	OO- <i>cis</i> furfural	OO- <i>trans</i> furfural	Superficie	Superficie con OO- <i>cis</i> furfural	Superficie con OO- <i>trans</i> furfural
O <sub>1</sub>	-0,53	-0,55	---	-0,45	-0,48
O <sub>2</sub>	-0,47	-0,49	---	-0,44	-0,49
Ti <sub>54</sub>	---	---	0,93	0,77	0,76
Ti <sub>55</sub>	---	---	0,94	0,79	0,81

De acuerdo a la Tabla 6, para el OO-*cis* furfural adsorbido sobre la superficie (Figura 33a), la carga NBO del oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) varía de -0,53 a -0,45 para el furfural libre y adsorbido, respectivamente. En el caso del Ti<sub>54</sub>, la carga NBO varía de +0,93 a +0,77. Como se mencionó en el epígrafe anterior, la interacción del OO-*cis* furfural con la superficie también ocurre con el Ti<sub>55</sub> a través del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>). Esto se evidencia en las cargas NBO de este átomo, que varía de -0,47 a -0,44 para el furfural libre y adsorbido, respectivamente. Para el átomo de Ti<sub>55</sub>, la carga NBO en la superficie aislada es de +0,94, la cual cambia +0,79 con el furfural adsorbido.

De acuerdo a la descripción anterior, estos resultados sugieren una transferencia de carga desde el oxígeno carbonílico ( $O_1$ ) al  $Ti_{54}$  y del oxígeno furánico ( $O_2$ ) al  $Ti_{55}$ . En el epígrafe 4.6.2, se complementará este resultado con el análisis de la densidad electrónica mediante PDOS de la celda unitaria de  $SrTiO_3$ .

En el caso del OO-*trans* furfural adsorbido sobre la superficie (Figura 33b), la carga NBO del oxígeno carbonílico ( $O_1$ ) varía de -0,55 a -0,48 para el furfural libre y adsorbido, respectivamente, mientras que para el  $Ti_{55}$  varía de +0,94 a +0,81, ocurrida la adsorción. Los resultados anteriores, también evidencian una transferencia de carga desde el oxígeno carbonílico al  $Ti_{54}$ .

Estos resultados demuestran la existencia de una transferencia de carga localizada para ambas estructuras adsorbidas, atribuida a la interacción del oxígeno carbonílico coordinado con el átomo de titanio en la superficie.

Desde el punto de vista de los orbitales moleculares, la principal interacción entre el  $Ti_{54}-O_1$  (para las estructuras del OO-*cis* y OO-*trans* furfural presentadas en la Figura 33), se explica puntualmente por la interacción entre los orbitales d del Ti parcialmente ocupados y orientados en la dirección z y los orbitales p del oxígeno carbonílico que alojan densidad electrónica. Por otro lado, el hecho que la interacción no esté favorecida con el adsorbato paralelo a la superficie a través de la coordinación  $Ti_{54}$ -sistema  $\pi$  deslocalizado o  $Ti_{55}$ -sistema  $\pi$  deslocalizado, permite inferir que el orbital 3d titanio se solapa parcialmente con el orbital  $\pi^*$  del anillo aromático. Como resultado de lo anterior, la estructura del anillo aromático permanece prácticamente inalterada, lo cual fue corroborado y discutido en el análisis de las longitudes de enlace del furfural tras la adsorción (Tabla 2) y apoyado en las estructuras de la Figura 33. Este comportamiento ha sido reportado previamente por Resasco y *col.* en la adsorción de furfural sobre el catalizador de  $Cu/SiO_2$  [29].

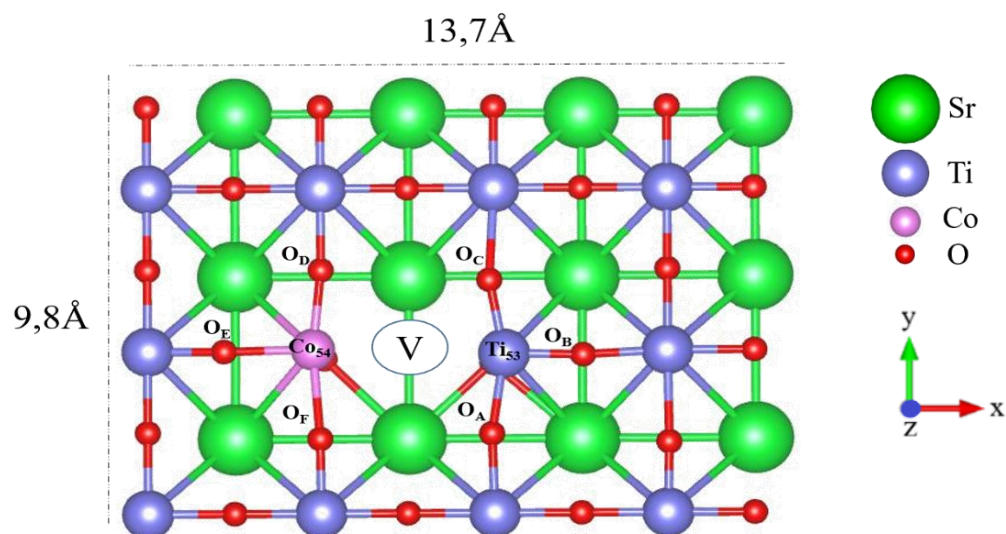
### **4.3 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE UN METAL EN EL MODELO DE CLÚSTER DE SrTiO<sub>3</sub>: SUSTITUCIÓN DE TITANIO POR COBALTO Y COBRE SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu)**

En esta sección de resultados se aborda el problema del modelamiento de la adsorción de furfural sobre las estructuras parcialmente sustituidas: SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu), utilizando un modelo de clúster. De forma análoga al estudio de la adsorción de furfural sobre SrTiO<sub>3</sub>, se presentará el modelo de clúster parcialmente sustituido, para luego discutir las diferentes configuraciones de interacción de furfural con la superficie y a partir de las estructuras adsorbidas más estables, presentar las energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y sus correspondientes análisis de transferencia de carga mediante el método NBO.

#### **4.3.1 MODELAMIENTO DE LA ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA PARCIALMENTE SUSTITUIDA CON COBALTO: SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>**

A partir del clúster de SrTiO<sub>3</sub> presentado en la Figura 30, se procedió a sustituir un átomo de titanio por cobalto (representando un 8 % de la superficie cubierta por este metal). Además, la vacancia de oxígeno (V) es generada como consecuencia de la sustitución metálica [65,111-113], lo cual también fue corroborado por estudios experimentales realizados por de Souza y *col.* [64] (descrito en el epígrafe 1.4.1).

El modelo de clúster optimizado de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, se presenta en la Figura 34.

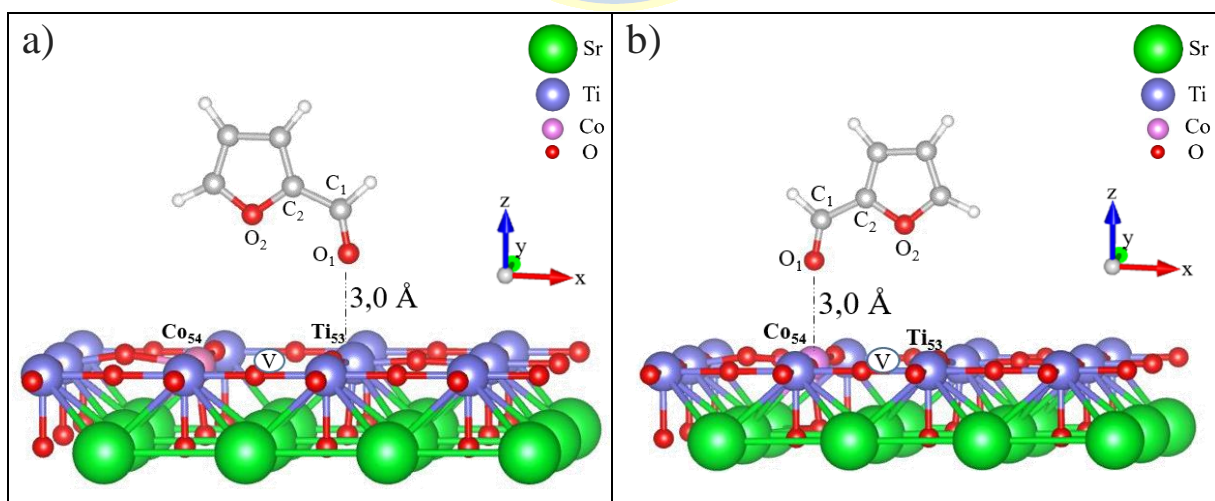


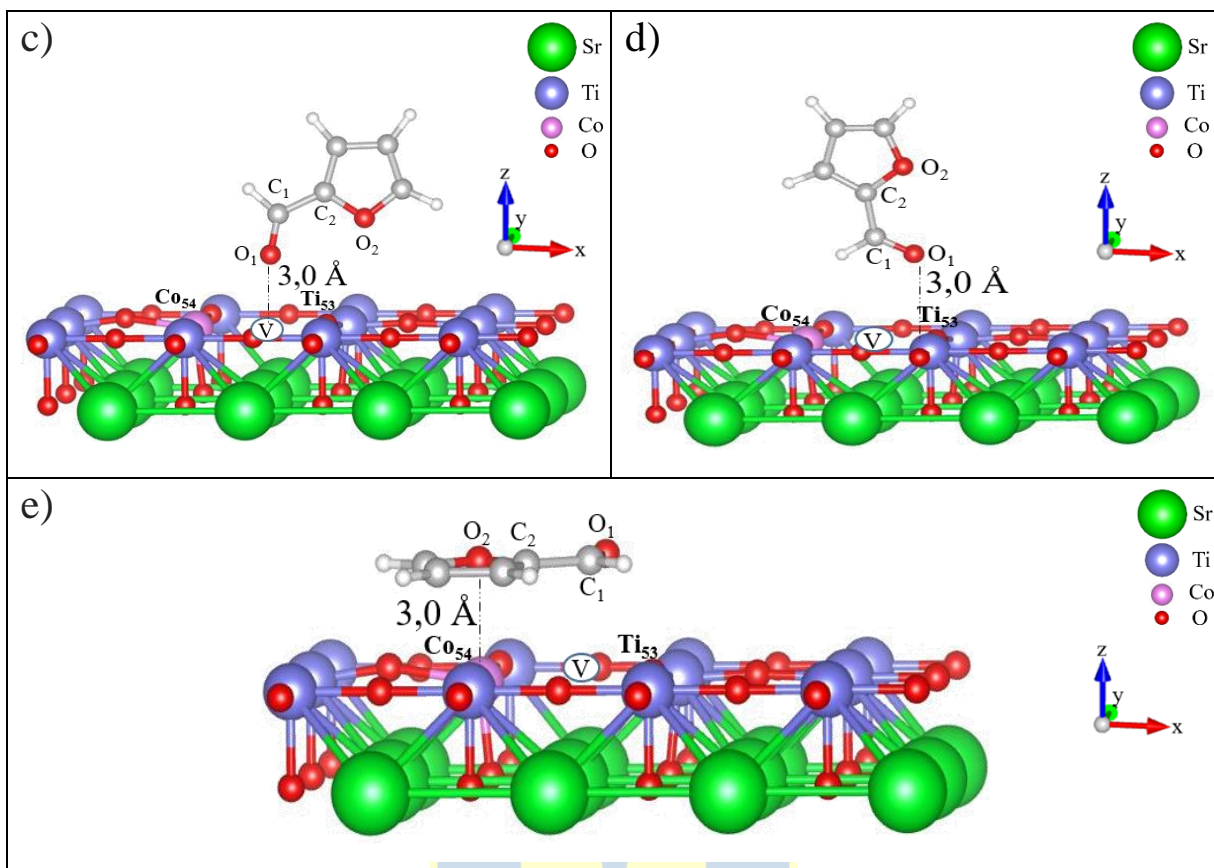
**Figura 34.** Modelo de clúster optimizado para  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Plano xy. (Elaboración propia).

En esta figura, se observan tres posibles sitios de interacción del furfural con la superficie, *i.e.* el  $\text{Ti}_{53}$ ,  $\text{Co}_{54}$  y la vacancia de oxígeno (V). Para claridad de la discusión y visualización de las estructuras, se etiquetaron los átomos de oxígeno vecinales a los centros metálicos,  $\text{O}_A$ ,  $\text{O}_B$ ,  $\text{O}_C$ ,  $\text{O}_D$ ,  $\text{O}_E$ , y  $\text{O}_F$ . Tras la optimización del modelo de clúster de  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , se observan los pequeños cambios estructurales inducidos por la vacancia de oxígeno en la superficie de la estructura perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ , en una tendencia similar a la encontrada por Carlotto y *col.* [65,153]. En particular, se observa que los dos centros metálicos ( $\text{Ti}_{53}$  y  $\text{Co}_{54}$ ) se alejan de la vacancia y los enlaces Ti-O se acortan de 1,95 Å (modelo sin sustituir) a 1,80 Å (modelo parcialmente sustituido). En el caso de los enlaces Co-O son ligeramente más largos, alcanzando un valor de 2,04 Å. Estos resultados, corroboran que la ausencia del átomo de oxígeno en la estructura, modifica ligeramente las distancias interatómicas entre los centros metálicos y los oxígenos enlazados a ellos.

### 4.3.2 MODELOS DE INTERACCIÓN FURFURAL – SUPERFICIE SOBRE EL CLÚSTER DE $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$

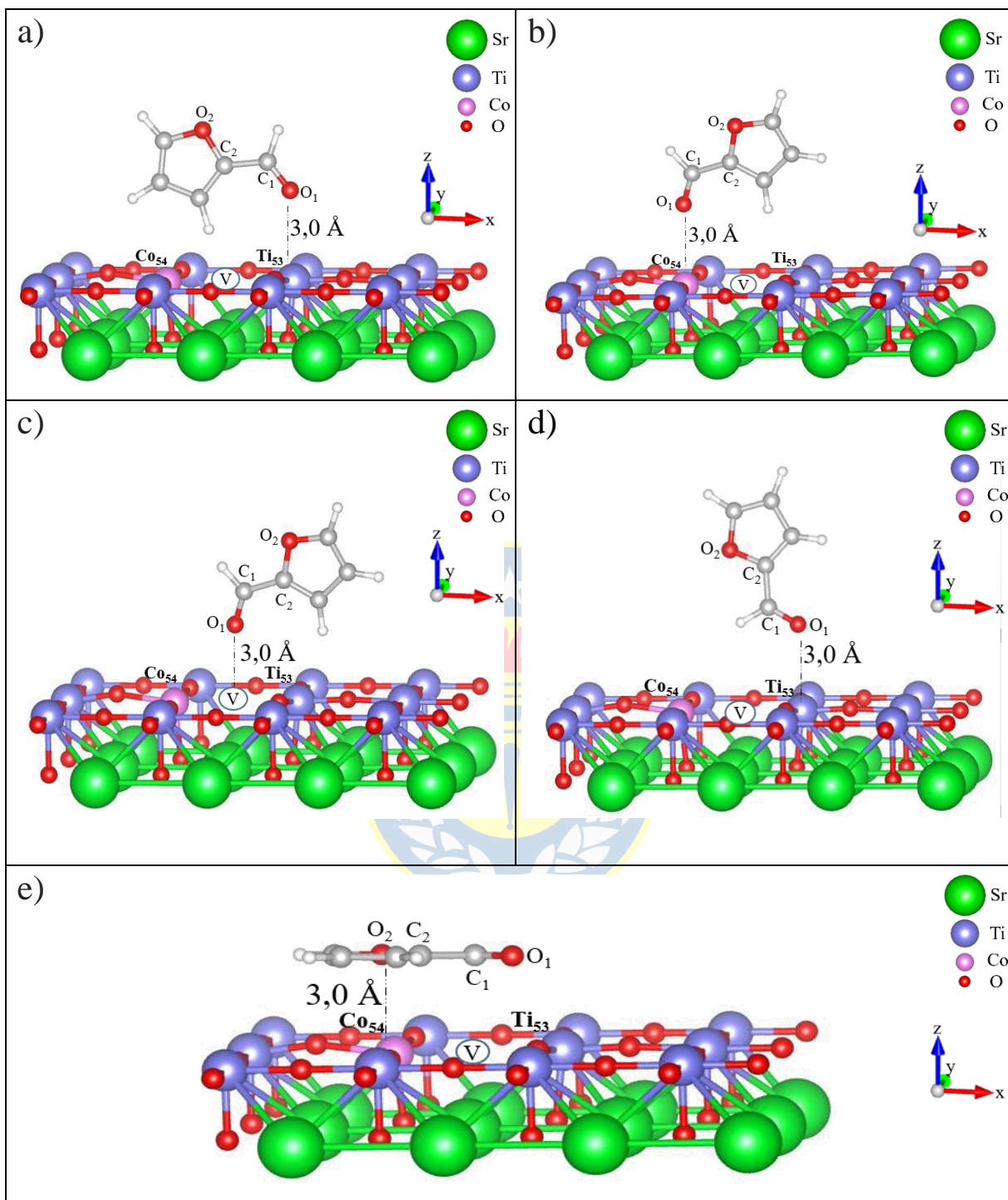
Considerando los tres posibles sitios de adsorción descritos anteriormente,  $\text{Ti}_{53}$ ,  $\text{Co}_{54}$  y la vacancia de oxígeno (V), las conformaciones OO-*cis* y OO-*trans* furfural, fueron posicionadas en varias orientaciones a una distancia de 3,0 Å de la superficie, resultando en cinco posibles modelos de interacción sobre el clúster de  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Específicamente en la Figura 35, se muestran tres modos de adsorción perpendiculares para el OO-*cis* furfural, con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo ( $\text{O}_1$ ) alineado al átomo de titanio ( $\text{Ti}_{53}$ ), cobalto ( $\text{Co}_{54}$ ) y a la vacancia de oxígeno (V), como se presentan en las estructuras **a**, **b** y **c**, respectivamente. Por otro parte, en la estructura **d**, se privilegia una interacción solo del oxígeno carbonílico ( $\text{O}_1$ ) con el átomo de titanio superficial ( $\text{Ti}_{53}$ ). Finalmente, en la estructura **e**, se privilegia la interacción del anillo furánico con el átomo de cobalto superficial ( $\text{Co}_{54}$ ), a fin de investigar si el mayor radio iónico del Co(II) de 65 pm en comparación al Ti(IV) de 61 pm (presentados en el Anexo E), puede conducir a una interacción favorable con el sistema  $\pi$ -deslocalizado del anillo aromático del adsorbato.





**Figura 35.** Estructuras iniciales del OO-*cis* furfural sobre el clúster de  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Plano xz. (Elaboración propia).

De forma similar, en la Figura 36 el OO-*trans* furfural fue posicionado con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo ( $\text{O}_1$ ) alineado al átomo de titanio ( $\text{Ti}_{53}$ ), cobalto ( $\text{Co}_{54}$ ) y a la vacancia de oxígeno (V). Estas estructuras se presentan en **a**, **b** y **c**, respectivamente. En la estructura **d**, se privilegia una interacción solo del oxígeno carbonílico ( $\text{O}_1$ ) con el átomo de titanio superficial ( $\text{Ti}_{53}$ ). Finalmente, en la estructura **e**, se muestra el furfural paralelo a la superficie con el oxígeno furánico alineado al átomo de cobalto ( $\text{Co}_{54}$ ).

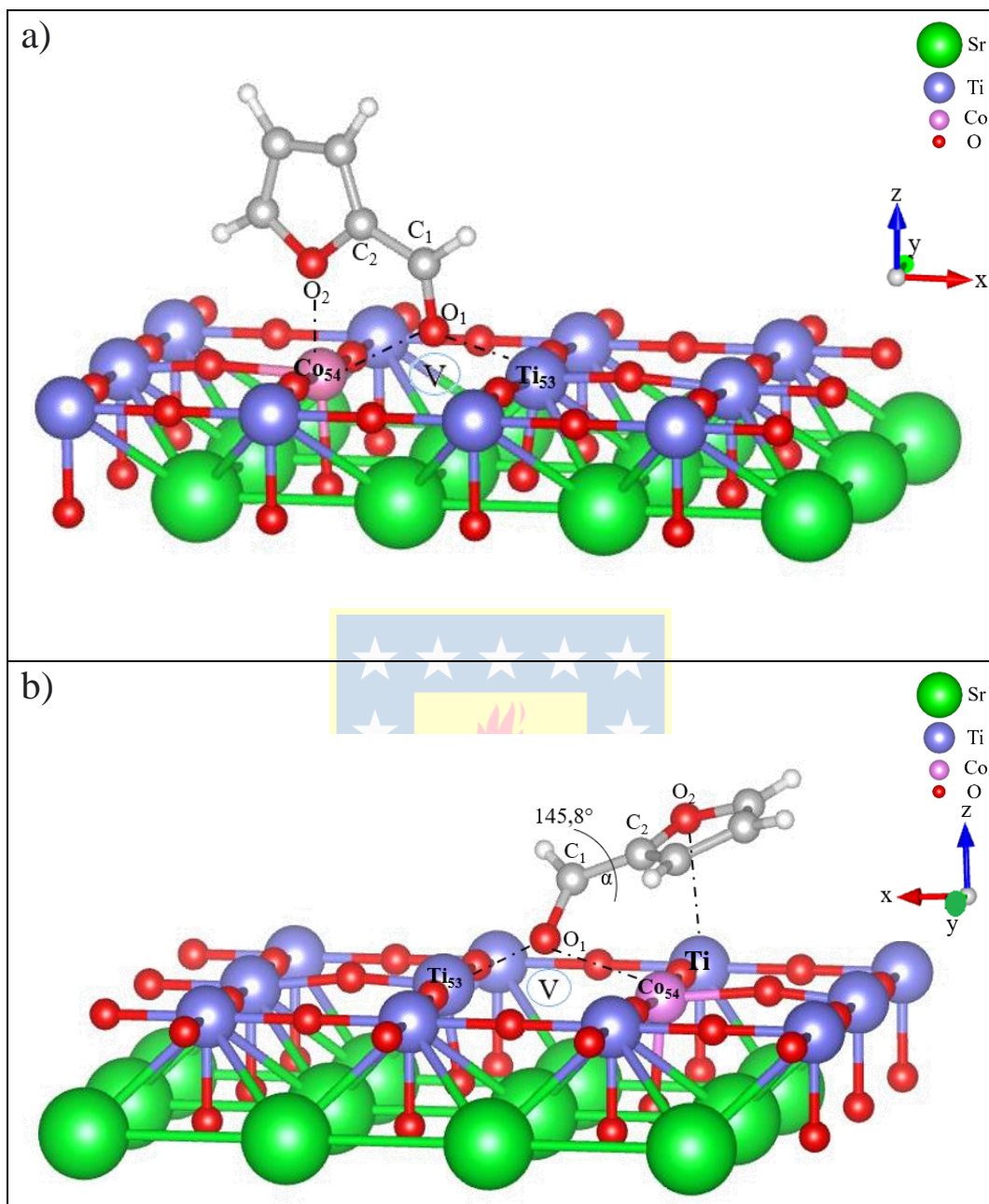


**Figura 36.** Estructuras iniciales del OO-*trans* furfural sobre el clúster de  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Plano  $xz$ . (Elaboración propia).

Las estructuras más estables del furfural adsorbido, se presentan en las Figuras 37a y 37b, respectivamente. Las estructuras en vista superior, se presentan en la Figura D2 del anexo D. Las distancias de interacción furfural – superficie (Å) se resumen en la Tabla 7. Tras la optimización de todas las posibles configuraciones de adsorción presentadas en las Figuras 35 y 36, se obtuvieron las mismas estructuras del furfural adsorbido (para ambos conformeros), lo cual sugiere que en esta metodología, el adsorbato adopta una configuración de mínima energía, ratificando la tendencia encontrada en el estudio de la adsorción de furfural sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub> (sin sustituir).

En la Figura 37a se presenta la estructura optimizada del OO-*cis* furfural adsorbido en el clúster de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. Como se observa en esta figura, el oxígeno carbonílico del adsorbato (O<sub>1</sub>) está ubicado sobre la vacante de oxígeno (V) a una distancia de 2,45 Å y 2,11 Å de los átomos de Co<sub>54</sub> y Ti<sub>53</sub>, respectivamente. Por lo tanto, el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) del furfural interactúa simultáneamente con los átomos de Ti<sub>53</sub> y Co<sub>54</sub>, probablemente a través de los electrones no compartidos del átomo de oxígeno del grupo carbonilo con los orbitales d de los metales. Por otro lado, el oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) interactúa con el Co<sub>54</sub> a 2,06 Å. Este modo de adsorción es similar al encontrado por Guo *et al.* en la adsorción de tiofeno sobre una superficie de TiO<sub>2</sub>(001) con vacancia de oxígeno. En esta investigación, la interacción favorecida es aquella en que el tiofeno interactúa con la superficie a través de dos enlaces S-Ti, donde el heteroátomo ocupa precisamente la vacancia de oxígeno de la superficie [156]. Esta descripción se presenta en la Figura 38.

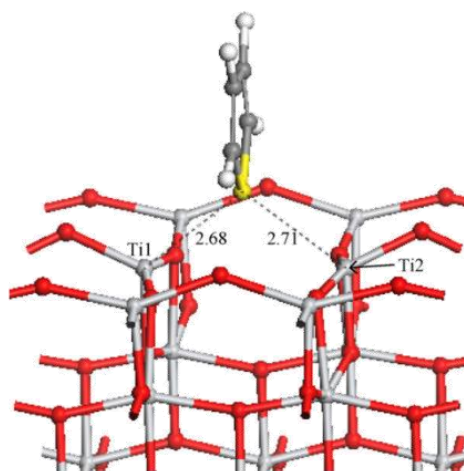




**Figura 37.** Estructuras más estables del **a)** OO-*cis* furfural y **b)** OO-*trans* furfural adsorbido sobre el clúster de  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Plano xz. (Elaboración propia).

En el caso del OO-*trans* furfural adsorbido sobre la superficie parcialmente sustituida  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . (Figura 37b), se observa que el oxígeno carbonílico ( $\text{O}_1$ ) se sitúa sobre la vacante de oxígeno (V) a una distancia de 2,50 Å y 2,14 Å del  $\text{Co}_{54}$  y  $\text{Ti}_{53}$ , respectivamente. Para esta

estructura en particular, y como también fue observado en el modelo de SrTiO<sub>3</sub> (sin sustitución metálica), el plano del grupo carbonilo está torsionado con respecto al plano del anillo furánico, con un ángulo diedro  $\alpha$  (O<sub>2</sub> - C<sub>2</sub> - C<sub>1</sub> - O<sub>1</sub>) de 145,8°. Finalmente, la distancia del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) está a 3,67 Å del titanio más cercano a la superficie.

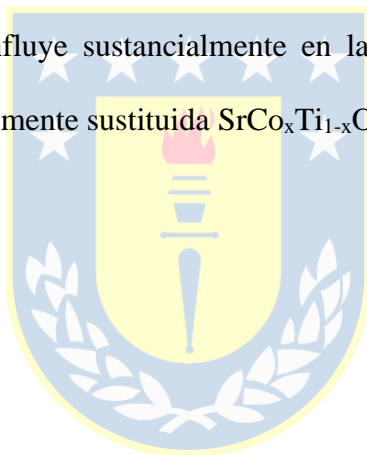


**Figura 38.** Estructura del tiofeno adsorbido sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>(001) con vacancia de oxígeno [156]. En blanco Ti, rojo O, amarillo S.

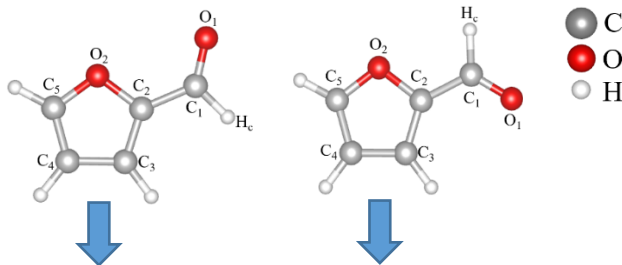
**Tabla 7.** Distancias de interacción adsorbato– superficie (Å) del clúster de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> para las estructuras del furfural adsorbido.

Estructura del furfural adsorbido	Distancia de interacción (Å)	
	Superficie con el OO- <i>cis</i> furfural	Superficie con el OO- <i>trans</i> furfural
Ti <sub>53</sub> -O <sub>1</sub>	2,11	2,14
C <sub>054</sub> -O <sub>1</sub>	2,45	2,50
C <sub>054</sub> -O <sub>2</sub>	2,06	3,67

En la Tabla 8 se presentan los cambios en las longitudes de enlace del furfural en sus dos conformaciones (de mínima energía), antes y después de la adsorción. La mayor diferencia con respecto al adsorbato aislado, se observó para el enlace C<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> perteneciente al grupo carbonilo, aumentando 0,10 Å con respecto al adsorbato aislado (1,21 Å y 1,31 Å, para el furfural aislado y adsorbido, respectivamente). Esto es atribuido a la fuerte interacción del átomo de oxígeno (O<sub>1</sub>) con el átomo de titanio superficial (Ti<sub>53</sub>). Por otro lado, el enlace C<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> y C<sub>5</sub>-O<sub>2</sub> del anillo aromático, aumentó entre 0,05 Å a 0,06 Å, atribuido a la interacción del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) con la superficie. Con respecto a las longitudes de enlace del anillo aromático, no se observaron diferencias importantes. Por lo tanto, esto ratifica que el anillo furánico a pesar de tener densidad electrónica deslocalizada, no influye sustancialmente en la adsorción del furfural sobre la estructura tipo perovskita parcialmente sustituida SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.



**Tabla 8.** Longitudes de enlace del OO-*cis* y OO-*trans* furfural antes y después de la adsorción sobre el clúster de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.



Átomo	OO- <i>cis</i> <i>furfural</i>	OO- <i>trans</i> <i>furfural</i>	OO- <i>cis</i> <i>furfural</i> <i>adsorbido</i>	OO- <i>trans</i> <i>furfural</i> <i>adsorbido</i>
C <sub>1</sub> -H	1,12	1,12	1,12	1,12
C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,21	1,21	1,31	1,31
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,45	1,45	1,44	1,45
C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1,37	1,37	1,43	1,43
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,37	1,37	1,41	1,41
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,42	1,42	1,43	1,44
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,37	1,37	1,39	1,39
C <sub>5</sub> -O <sub>2</sub>	1,35	1,35	1,40	1,40

Las energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para las estructuras más estables del furfural adsorbido sobre el clúster de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (Figura 37), se presentan en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para las estructuras del OO-*cis* y OO-*trans* furfural adsorbido sobre el clúster de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.

Configuración del adsorbato	$E_{ads}$ (eV)
OO- <i>cis</i> furfural	-1,86
OO- <i>trans</i> furfural	-1,54

De acuerdo a los resultados de la Tabla 9, se observa que la interacción de ambos conformeros de furfural sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub> está favorecida, pues  $E_{ads} < 0$  (-1,86 eV y -1,54 eV para el OO-*cis* y OO-*trans* furfural, respectivamente). Además, se observa que las energías de adsorción de las estructuras del furfural (ambos conformeros) sobre el clúster de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, difieren en 0,32 eV. Esto es atribuido (por un factor estructural del adsorbato) a la interacción directa del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) del OO-*cis* furfural con el átomo de Co<sub>54</sub>, lo cual no fue observado para el conformero OO-*trans* furfural. En este último caso, no se descarta una interacción de largo alcance del anillo furánico con la superficie, lo cual también podría influir en la estabilización del adsorbato en la superficie (véase la Figura D2b del epígrafe anexos).

### **4.3.3 EVALUACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA MEDIANTE EL MÉTODO NBO**

Para evaluar la transferencia de carga en las estructuras más estables del furfural adsorbido sobre el clúster de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (Figura 37), se utilizó el método NBO [120], cuyos resultados se resumen en la Tabla 10.

Nuevamente, el análisis se centró en los átomos O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, Ti<sub>53</sub> y Co<sub>54</sub>, dado que participan directamente en el proceso de adsorción.

**Tabla 10.** Cargas NBO de los átomos señalados para el OO-*cis* furfural, OO-*trans* furfural, superficie y las estructuras más estables del furfural adsorbido.

Átomo	OO- <i>cis</i> furfural	OO- <i>trans</i> furfural	Superficie	Superficie con OO- <i>cis</i> furfural	Superficie con OO- <i>trans</i> furfural
O <sub>1</sub>	-0,53	-0,55	---	-0,51	-0,52
O <sub>2</sub>	-0,47	-0,49	---	-0,45	-0,48
Ti <sub>53</sub>	---	---	1,13	0,92	0,97
Co <sub>54</sub>	---	---	0,82	0,67	0,69

Para el OO-*cis* furfural adsorbido sobre el clúster de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (Figura 37a), la carga NBO del Ti<sub>53</sub> varía de +1,13 a +0,92 en la estructura aislada y con el furfural adsorbido, respectivamente. En el caso del Co<sub>54</sub>, se observa de igual forma un cambio de la carga NBO de +0,82 a +0,67 como consecuencia de la interacción simultánea con el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) y la interacción adicional con el oxígeno furánico (O<sub>2</sub>). En relación al adsorbato, el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) varía su carga NBO de -0,53 a -0,51 para el furfural libre y adsorbido, respectivamente.

En una tendencia similar al análisis NBO sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub>, estos resultados sugieren una transferencia de carga desde el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) al titanio superficial Ti<sub>53</sub> y cobalto superficial Co<sub>54</sub>, comportándose estos metales como ácidos de Lewis (o ácidos duros desde el punto de vista de la teoría de Pearson) capaces de coordinar al adsorbato a través de sus átomos de oxígeno (carbonílico O<sub>1</sub> y furánico O<sub>2</sub>). Estos últimos se comportan como bases de Lewis, al aportar densidad electrónica a: 1. El sitio deficiente en densidad electrónica de la superficie (vacancia de oxígeno) y 2. Los centros metálicos que poseen orbitales d disponibles para alojar densidad electrónica [157].

En el caso del OO-*trans* furfural adsorbido sobre el clúster de  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (Figura 37b), la carga NBO del átomo de  $\text{Ti}_{53}$  varía de +1,13 a +0,97. En tanto, que para el átomo de  $\text{Co}_{54}$ , se observa un cambio de la carga NBO de +0,82 a +0,69, atribuida sólo a la interacción con el oxígeno carbonílico ( $\text{O}_1$ ) del furfural. En tanto que la carga de este átomo ( $\text{O}_1$ ) varía de -0,55 a -0,52, para el furfural libre y adsorbido, respectivamente. Estos resultados demuestran la existencia de una transferencia de carga localizada y simultánea del oxígeno carbonílico ( $\text{O}_1$ ) con los centros metálicos  $\text{Ti}_{53}$  y  $\text{Co}_{54}$ .

Desde el punto de vista de la interacción entre los orbitales, la principal interacción entre el  $\text{Ti}_{53}$ - $\text{O}_1$ , se explica por la interacción entre los orbitales d del Ti parcialmente ocupados y orientados en la dirección z y los orbitales p del oxígeno carbonílico que alojan densidad electrónica. Así mismo, la interacción entre el  $\text{Co}_{54}$ - $\text{O}_1$  se explica bajo el mismo argumento anterior. Sin embargo, es importante señalar que el orbital p del oxígeno carbonílico (que aloja densidad electrónica) tiene un papel relevante en su orientación hacia ambos metales para establecer la interacción con el furfural. En el caso del anillo aromático, la interacción con la superficie no está favorecida, a pesar de tener densidad electrónica deslocalizada que podría haber interaccionado con algún centro metálico de la superficie.

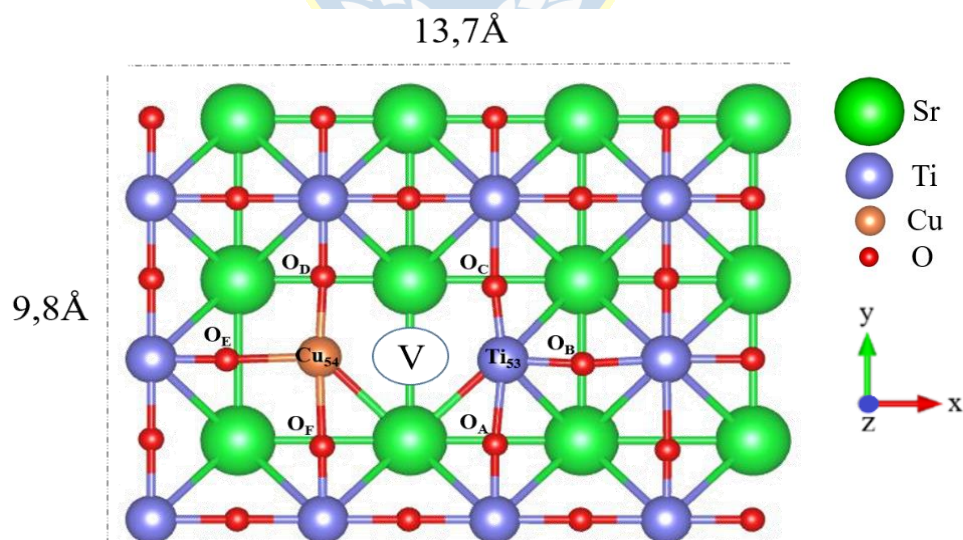
#### 4.4 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE UN METAL EN EL MODELO DE CLÚSTER DE SrTiO<sub>3</sub>: SUSTITUCIÓN DE TITANIO(IV) POR COBRE(II) SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

En el presente epígrafe, se presenta la adsorción de furfural sobre la superficie parcialmente sustituida con cobre, SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. La presentación de los resultados sigue el mismo orden que en el caso del sistema parcialmente sustituido con cobalto, SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.

##### 4.4.1 MODELAMIENTO DE LA ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA PARCIALMENTE SUSTITUIDA CON COBRE: SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

A partir del clúster de SrTiO<sub>3</sub> presentado en la Figura 30, se procedió a sustituir un átomo de titanio superficial por cobre (representando un 8 % de la superficie cubierta por el metal). Además, la vacancia de oxígeno (V) es generada como consecuencia de la sustitución metálica [66,111-113].

El modelo de clúster optimizado de SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, se muestra en la Figura 39.



**Figura 39.** Modelo de clúster optimizado para SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. Plano xy. (Elaboración propia).

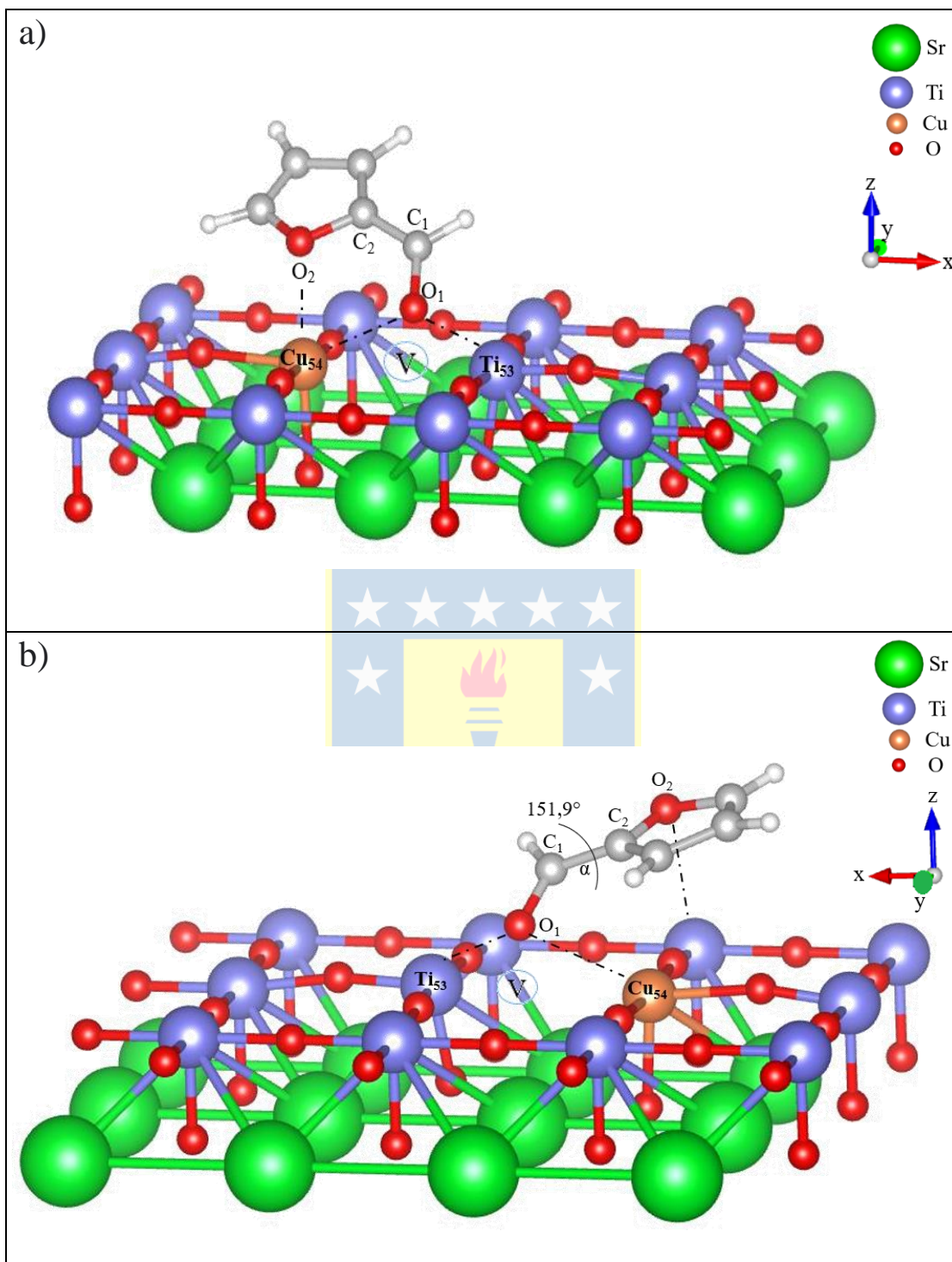


De forma análoga a lo presentado en la Figura 34 para el modelo de  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , en la Figura 39 se observan los posibles sitios de interacción del furfural con la superficie, *i.e.* el  $\text{Ti}_{53}$ ,  $\text{Cu}_{54}$  y la vacancia de oxígeno (V). Tras la optimización del modelo de clúster de  $\text{SrCu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , se observó un alejamiento de los centros metálicos  $\text{Ti}_{53}$  y  $\text{Co}_{54}$  de la vacancia de oxígeno y un acortamiento de los enlaces Ti-O de 1,95 Å (modelo sin sustituir) a 1,78 Å (modelo parcialmente sustituido) en una tendencia similar a lo encontrado para el modelo de  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ .

#### **4.4.2 MODELOS DE INTERACCIÓN FURFURAL – SUPERFICIE SOBRE EL CLÚSTER DE $\text{SrCu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$**

El procedimiento seguido para el estudio de la adsorción de furfural en  $\text{SrCu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , fue el mismo indicado anteriormente para la perovskita parcialmente sustituida con cobalto ( $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ), planteando cinco configuraciones de adsorción, presentadas y descritas en el epígrafe 4.3.2.

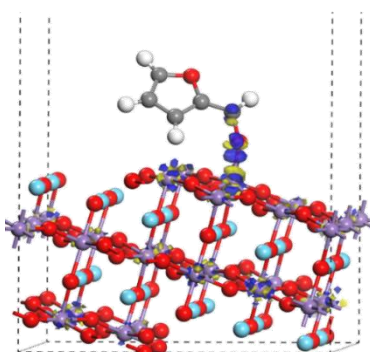
Las estructuras del furfural adsorbido más estables sobre el clúster de  $\text{SrCu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  en vista lateral, se presentan en la Figura 40, mientras que las estructuras en vista superior, se presentan en la Figura D3 del anexo D. Las distancias de interacción furfural – superficie (Å) se resumen en la Tabla 11.



**Figura 40.** Estructuras más estables del a) OO-*cis* furfural y b) OO-*trans* furfural sobre el clúster de  $\text{SrCu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Plano xz. (Elaboración propia).

En la Figura 40a, se presenta la estructura optimizada del conformero OO-*cis* furfural adsorbido sobre el clúster de SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. Como se observa, el oxígeno carbonílico del furfural (O<sub>1</sub>) está ubicado sobre la vacancia de oxígeno de la superficie a una distancia de 2,66 Å y 2,11 Å de los centros metálicos Cu<sub>54</sub> y Ti<sub>53</sub>, respectivamente. Así mismo, se observa la interacción del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) con el Cu<sub>54</sub> a 2,35 Å. Además, a diferencia de la estructura tipo perovskita parcialmente sustituida con cobalto SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, en donde la estructura del OO-*cis* furfural está perpendicular a la superficie, en este caso está levemente torsionada, tal como lo ha reportado Kojčinović y *col.* en las superficies de óxidos de molibdeno y por Zheng y *col.* en la adsorción de furfural sobre la estructura tipo perovskita de LaMnO<sub>3</sub> (Figura 41) [55,158].

En el caso del OO-*trans* furfural adsorbido sobre la superficie parcialmente sustituida (Figura 40b), se observa que el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) se sitúa sobre la vacante de oxígeno (V) a una distancia de 2,79 Å y 2,05 Å del Cu<sub>54</sub> y Ti<sub>53</sub>, respectivamente. Para esta estructura en particular, y como también fue observado en el modelo de SrTiO<sub>3</sub> (sin sustitución metálica), el plano del grupo carbonilo está torsionado con respecto al plano del anillo furánico, con un ángulo diedro  $\alpha$  (O<sub>2</sub> - C<sub>2</sub> - C<sub>1</sub> - O<sub>1</sub>) de 151,9°. Finalmente, la distancia del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) está a 3,77 Å del titanio más cercano a la superficie.



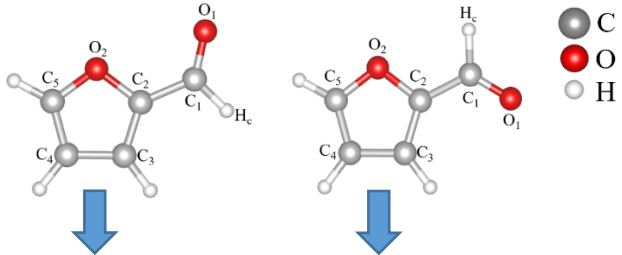
**Figura 41.** Estructura del furfural adsorbido sobre la estructura tipo perovskita de LaMnO<sub>3</sub> [158]. En morado Mn, rojo O, celeste La.

**Tabla 11.** Distancias de interacción adsorbato– superficie (Å) del clúster de SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> para las estructuras más estables del furfural adsorbido.

Estructura del furfural adsorbido	Distancia de interacción (Å)	
	Superficie con el OO- <i>cis</i> furfural	Superficie con el OO- <i>trans</i> furfural
Ti <sub>53</sub> -O <sub>1</sub>	2,11	2,05
Cu <sub>54</sub> -O <sub>1</sub>	2,66	2,79
Cu <sub>54</sub> -O <sub>2</sub>	2,35	3,77

En la Tabla 12, se presentan los cambios en las longitudes de enlace del furfural en sus dos conformaciones (de mínima energía), antes y después de la adsorción. El mayor cambio se observó para el enlace C<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> perteneciente al grupo carbonilo, aumentando 0,07 Å con respecto al adsorbato aislado (1,21 Å y 1,28 Å, para el furfural aislado y adsorbido, respectivamente). Esto es atribuido a la fuerte interacción del átomo de oxígeno (O<sub>1</sub>) con el átomo de titanio superficial (Ti<sub>53</sub>). Por otro lado, el enlace C<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> y C<sub>5</sub>-O<sub>2</sub> del anillo aromático, aumentó entre 0,05 Å a 0,07 Å, atribuido a la interacción del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) con la superficie. Al igual que en el estudio de la adsorción sobre SrTiO<sub>3</sub> y SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, no se observaron cambios significativos en las longitudes de enlace del anillo aromático. Por lo tanto, esto demuestra que el anillo aromático del furfural, no guía la adsorción hacia la superficie de la estructura tipo perovskita parcialmente sustituida SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 12.** Longitudes de enlace del OO-*cis* y OO-*trans* furfural antes y después de la adsorción sobre el clúster de SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.



Átomo	OO- <i>cis</i> <i>furfural</i>	OO- <i>trans</i> <i>furfural</i>	OO- <i>cis</i> <i>furfural</i> <i>adsorbido</i>	OO- <i>trans</i> <i>furfural</i> <i>adsorbido</i>
C <sub>1</sub> -H	1,12	1,12	1,12	1,12
C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,21	1,21	1,28	1,28
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,45	1,45	1,48	1,47
C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1,37	1,37	1,44	1,43
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,37	1,37	1,40	1,41
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,42	1,42	1,44	1,44
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,37	1,37	1,39	1,40
C <sub>5</sub> -O <sub>2</sub>	1,35	1,35	1,42	1,40

Las energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para las estructuras más estables del furfural adsorbido sobre el clúster de SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (Figura 40), se presentan en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para las estructuras del OO-*cis* y OO-*trans* furfural adsorbido sobre el clúster de SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.

Configuración del adsorbato	$E_{ads}$ (eV)
OO- <i>cis</i> furfural	-2,15
OO- <i>trans</i> furfural	-1,78

De acuerdo a estos resultados, se observa que la interacción de ambos conformeros de furfural sobre el clúster de  $\text{SrTiO}_3$  está favorecida, pues  $E_{\text{ads}} < 0$  (-2,15 eV y -1,78 eV para el OO-*cis* y OO-*trans* furfural, respectivamente). Además, se observa que las energías de adsorción de las estructuras del furfural (ambos conformeros) sobre el clúster de  $\text{SrCu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , difieren en 0,37 eV. Esto es atribuido (por un factor estructural del adsorbato) a la interacción adicional del OO-*cis* furfural a través del oxígeno furánico ( $\text{O}_2$ ) con el  $\text{Cu}_{54}$ . Lo anterior, en una tendencia similar a lo observado con la superficie parcialmente sustituida con cobalto,  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , sugiriendo que la sustitución de titanio por un átomo de cobalto y cobre en la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ , no influye mayormente en los modos de adsorción de ambos conformeros.

#### **4.4.3 EVALUACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA MEDIANTE EL MÉTODO NBO**

De forma análoga al estudio de la adsorción de furfural sobre el modelo de  $\text{SrTiO}_3$  sin sustituir y  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , para evaluar la transferencia de carga de las estructuras del furfural adsorbidas más estables sobre el clúster de  $\text{SrCu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (Figura 40), se utilizó el método NBO [120], cuyos resultados se presentan en la Tabla 14.

El análisis se centró en los átomos  $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ti}_{53}$  y  $\text{Cu}_{54}$ , dado que participan directamente en el proceso de adsorción del furfural.

**Tabla 14.** Cargas NBO de los átomos señalados para el OO-*cis* furfural, OO-*trans* furfural, superficie y las estructuras más estables del furfural adsorbido.

Átomo	OO- <i>cis</i> furfural	OO- <i>trans</i> furfural	Superficie	Superficie con OO- <i>cis</i> furfural	Superficie con OO- <i>trans</i> furfural
O <sub>1</sub>	-0,53	-0,55	---	-0,51	-0,52
O <sub>2</sub>	-0,47	-0,49	---	-0,45	-0,48
Ti <sub>53</sub>	---	---	1,12	0,94	0,97
Cu <sub>54</sub>	---	---	0,87	0,84	0,79

En el caso del OO-*cis* furfural adsorbido sobre el clúster de SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (Figura 40a), la carga NBO del Ti<sub>53</sub> varía de +1,12 a +0,94, para la estructura aislada y con el furfural adsorbido, respectivamente. En el caso del Cu<sub>54</sub>, se observa de igual forma un cambio de la carga NBO de +0,87 a +0,84, como consecuencia de la interacción simultánea con el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) y otra interacción adicional con el oxígeno furánico (O<sub>2</sub>).

En el caso del OO-*trans* furfural (Figura 40b), las cargas NBO de los átomos Ti<sub>53</sub> y Cu<sub>54</sub>, varían de +1,12 a +0,97 y +0,87 a +0,79, para la estructura aislada y con el furfural adsorbido, respectivamente. En tanto que la carga NBO del oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>), cambia de -0,55 a -0,52, para el furfural libre y adsorbido, respectivamente. En una tendencia similar al análisis de las cargas NBO sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub> y de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, estos resultados sugieren una transferencia de carga desde el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) al Ti<sub>53</sub> y al Cu<sub>54</sub>.

En relación a los orbitales moleculares, la principal interacción entre Ti<sub>53</sub>-O<sub>1</sub> y Cu<sub>54</sub>-O<sub>1</sub>, se explica por los orbitales d del Ti y Cu parcialmente ocupados (orientados en la dirección z) y los orbitales p del oxígeno carbonílico que alojan densidad electrónica. Sin embargo, el OO-*cis* furfural se encuentra ligeramente inclinado hacia la superficie, lo cual indicaría una interacción de largo alcance con el átomo de cobre (Ver Figura D3b del epígrafe anexos).

Adicionalmente, en el caso particular del *OO-trans* furfural adsorbido (Figura 40b) el orbital molecular  $\pi^*$  puede interaccionar con el orbital d del titanio más cercano. Sin embargo, no es la interacción predominante, lo cual también está de acuerdo con la mayor distancia de interacción Ti-O<sub>2</sub> de 3,77 Å.





#### 4.5 COMPARACIÓN DE LAS ENERGÍAS DE ADSORCIÓN DE FURFURAL SOBRE LAS SUPERFICIES DE SrTiO<sub>3</sub> y PARCIALMENTE SUSTITUIDAS CON Co y Cu: SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu)

En esta sección de los resultados, se presenta una comparación entre las energías de adsorción de furfural sobre la superficie de SrTiO<sub>3</sub> y las parcialmente sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu).

En particular, las energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) para todos los sistemas estudiados mediante el modelo de clúster, se resumen en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Energías de adsorción para las estructuras del OO-*cis* y OO-*trans* furfural sobre las superficies de SrTiO<sub>3</sub> y parcialmente sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu).

Conformación del adsorbato	$E_{ads}$ (eV)	$E_{ads}$ (eV)	$E_{ads}$ (eV)
	SrTiO <sub>3</sub>	SrCo <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	SrCu <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>
OO- <i>cis</i> furfural	-1,30	-1,86	-2,15
OO- <i>trans</i> furfural	-1,03	-1,54	-1,78

En primer lugar, en todos los casos, la  $E_{ads} < 0$ , por lo tanto, la adsorción de furfural está favorecida en todas las superficies. Desde el punto de vista de las propiedades ácido-base (característica inherente para este tipo de materiales), todas las superficies presentan sitios ácidos de Lewis, Ti(IV), Co(II) y Cu(II), lo cual favorece la adsorción del furfural. Román-Leshkov y *col*, destacan la importancia de los sitios ácidos de Lewis que presentan los sólidos, los cuales son activos para las reacciones de moléculas que contienen grupos carbonilos [157]. En segundo lugar, se observa que la mayor energía de adsorción en términos de valor absoluto es para el sistema SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, seguido de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub>. Esta tendencia sugiere que la adsorción de furfural está favorecida sobre las superficies parcialmente sustituidas con cobalto y cobre: SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu), en lugar de SrTiO<sub>3</sub>. Por lo tanto, la presencia de

Co(II) y Cu(II) influye en la estabilización del grupo carbonilo, el cual se posiciona sobre la vacancia de oxígeno (V) de la superficie, la cual no está presente en el modelo de SrTiO<sub>3</sub> [47]. Además, la mayor acidez de Lewis que podrían presentar estas superficies parcialmente sustituidas (a diferencia del modelo de SrTiO<sub>3</sub>), permitiría explicar la mayor estabilización del adsorbato, traducándose en una energía de adsorción mayor en términos de valor absoluto para ambas conformaciones del furfural.

En tercer lugar, se observa que el cobre promueve la estabilización del furfural, lo cual se traduce en energías de adsorción mayores en términos de valor absoluto (-2,15 eV), en comparación con los otros modelos de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub>. Además de la estabilización del grupo carbonilo sobre la vacancia de oxígeno, también se debe considerar que en las estructuras del OO-*cis* y OO-*trans* furfural adsorbidas sobre el clúster de SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, existe una interacción de largo alcance entre el sistema  $\pi$  del anillo aromático del furfural con la superficie. En particular, para el OO-*cis* furfural adsorbido sobre el clúster de SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, el adsorbato está inclinado hacia la superficie y no perpendicular a ella como en el caso del OO-*cis* furfural adsorbido sobre el clúster de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, lo cual podría contribuir a una mayor estabilización del furfural en esta superficie.

En relación a los cambios estructurales del OO-*cis* y OO-*trans* furfural tras la adsorción sobre las superficies de SrTiO<sub>3</sub> y parcialmente sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu), se observó en todos los casos, que la mayor diferencia de longitud de enlace se evidencia para el C<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> del grupo carbonilo y los enlaces C<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> y C<sub>5</sub>-O<sub>2</sub> del anillo aromático. Estos resultados permiten inferir que la sustitución metálica de Ti(IV) por Co(II) y Cu(II) no influye en los cambios estructurales del furfural tras la adsorción.

Finalmente, en el contexto de un proceso catalítico heterogéneo, las vacancias de oxígeno en las superficies sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu), consideradas como un defecto electrónico

intrínseco, son de interés para la etapa de adsorción de moléculas oxigenadas de la biomasa ya que pueden favorecer rutas de desoxigenación [159]. En este sentido, la preferencia del grupo carbonilo por situarse en la vacancia de las superficies sustituidas, puede ser de interés para estudiar futuros mecanismos de reacción sobre óxidos mixtos parcialmente sustituidos. Un reciente reporte de Xiao y *col.* [160] señala que en un modelo de clúster de  $\text{LaFeO}_3$ , las vacancias de oxígeno presentes en la estructura, son imprescindibles para la reacción catalítica y es un sitio activo en que el furfural se adsorbe y se activa *in situ* en la reacción. Por lo tanto, los resultados de esta tesis doctoral constituyen un valioso hallazgo para proyectar el trabajo hacia medidas experimentales, como por ejemplo el estudio de la adsorción de furfural mediante la técnica DRIFT [30].



## 4.6 ADSORCIÓN DE FURFURAL SOBRE ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA DE SrTiO<sub>3</sub> MEDIANTE UN MODELO DE SLAB

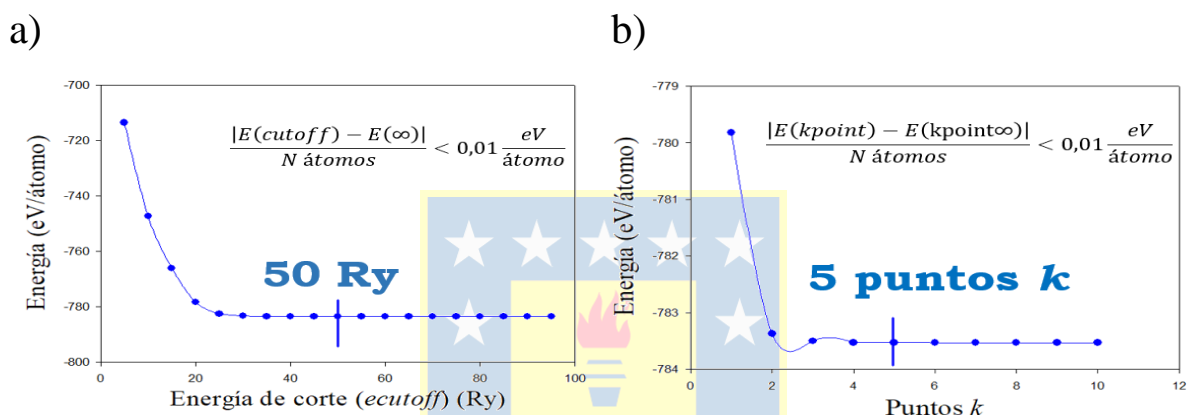
En el capítulo anterior se presentó un estudio de la adsorción de furfural sobre la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> y parcialmente sustituida: SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu), mediante un modelo de clúster.

En el presente capítulo se aborda el problema del modelamiento de la adsorción de furfural sobre la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>, utilizando condiciones periódicas de contorno, cuya metodología se describió en el epígrafe 3.4. En primera instancia, se presentarán los resultados del estudio de convergencia de los parámetros que se utilizan para el modelamiento en condiciones periódicas (*ecutoff*, puntos *k* y constante de celda). Posteriormente se mostrarán los resultados de las propiedades electrónicas de SrTiO<sub>3</sub> a través del análisis de la densidad de estados proyectada por átomos (PDOS). Luego se presentará el modelo de *slab* utilizado, los modelos de interacción de furfural-superficie junto a sus respectivas energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y transferencia de carga mediante análisis de Löwdin.

### 4.6.1 ESTUDIO DE CONVERGENCIA PARA LA ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA DE SrTiO<sub>3</sub>

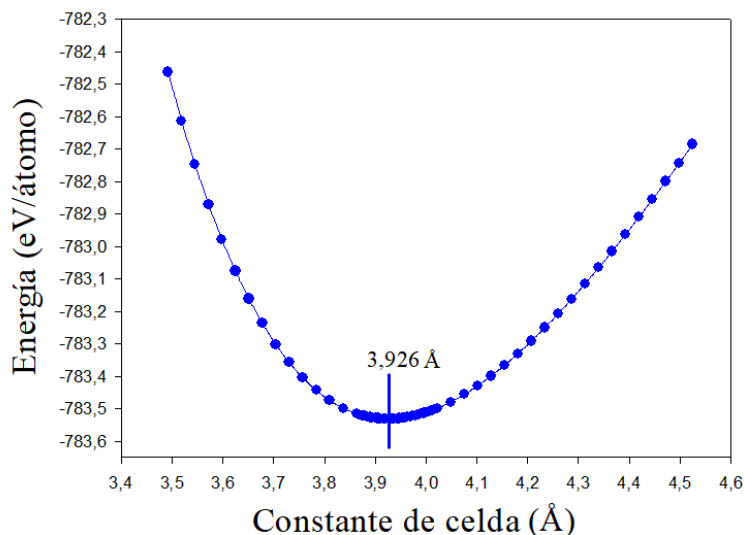
En primer lugar, se inició el estudio de convergencia variando el parámetro de *ecutoff* entre 10 a 100 Ry. En la Figura 42a se observa la variación de la energía total en función de la energía de corte (*ecutoff*). Como se observa en este perfil, la energía total disminuye gradualmente hasta llegar a los valores de convergencia a partir de los 50 Ry (de acuerdo al criterio de convergencia de 0,01 eV/átomo, indicado en el *inset* de la Figura) [131,161]. Por lo tanto, la energía de corte óptima (*ecutoff*) que asegura una adecuada relación calidad/costo computacional es de 50 Ry [123]. Posteriormente se realizó el estudio de convergencia para la malla de puntos *k*. Con el

valor de *ecutoff* óptimo (50 Ry), se varió de forma consecutiva la malla de puntos *k* hasta 10 x 10 x 10. Los resultados de este estudio se presentan en la Figura 42b. De acuerdo a lo presentado, la energía total disminuye gradualmente hasta llegar a los valores de convergencia a partir de los 5 puntos *k* en el espacio recíproco (de acuerdo al criterio de convergencia de 0,01 eV/átomo, indicado en el *inset* de la Figura) [131,161]. Por lo tanto, los puntos espaciales que aseguran una adecuada relación calidad/costo computacional son de 5 x 5 x 5 [123].



**Figura 42.** Perfil de convergencia de la energía por átomo (eV/ átomo) v/s **a)** energía de corte (Ry), **b)** Malla de puntos *k* para la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> (Elaboración propia).

Con la energía de corte (*ecutoff*) y la malla de puntos *k* convergidas con respecto a la energía total, se evaluó la constante de celda, mediante la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [130]. Considerando la constante de celda experimental para la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> (3,905 Å), se realizó un análisis de la energía en torno al 10 % del valor mencionado, *i.e.* 3,515 – 4,296 Å. Los resultados de este análisis se presentan en la Figura 43. Como se observa en esta figura, la constante de celda correspondiente al mínimo de energía es de 3,926 Å. La comparación con respecto a la constante de celda experimental y el correspondiente el error relativo se presentan en la Tabla 16.



**Figura 43.** Ajuste mediante la ecuación de estado de Birch–Murnaghan para la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> (Elaboración propia).

**Tabla 16.** Constante de celda calculada mediante la ecuación de estado de Birch–Murnaghan para la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>.

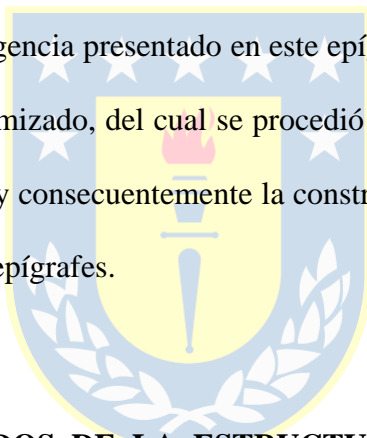
Perovskita	Constante de celda experimental (Å)	Constante de celda calculada (Å)	Error relativo (%)
SrTiO <sub>3</sub>	3,905 <sup>[98-100]</sup>	3,926	0,537

De acuerdo a la Tabla 16, la constante de celda calculada de 3,926 Å, está de acuerdo con los resultados reportados experimentalmente [98-100], con un error relativo de 0,54 % con respecto a la constante de celda experimental (3,905 Å). Es importante señalar que el error relativo también está dentro de lo esperado con respecto a lo reportado en literatura. Por ejemplo, en los estudios de Asthagiri y *col.* y Huang y *col.* informaron un valor de la constante de celda de 3,860 Å y 3,985 Å, respectivamente [126,154]. Estos valores fueron comparados con la constante de celda experimental (3,905 Å) [98-100], obteniendo un error relativo del 1,15 y 2,05 %, respectivamente [126,154]. Por lo tanto, los antecedentes presentados anteriormente,

ratifican que el funcional PBE es adecuado para modelar las propiedades estructurales como la constante de celda de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> [85,126,154] (lo cual fue discutido en el epígrafe 3.1.2).

Finalmente con el estudio de convergencia de los parámetros mencionados anteriormente, se determinó un valor óptimo de energía de corte (*ecutoff*) de 50 Ry (equivalente a 680 eV) y 5 puntos *k* en el espacio recíproco. Así mismo, estos resultados están en buen acuerdo con lo reportado en otros estudios teóricos. Por ejemplo, Foo y *col.*, utilizaron un valor de energía de corte (*ecutoff*) de 33 Ry (450 eV) [47], mientras que Kojčinović y *col.* [55], a partir de las pruebas de convergencia, encontraron un valor de *ecutoff* de 55 Ry (equivalente a 748 eV).

Finalmente el estudio de convergencia presentado en este epígrafe, permitió obtener el modelo de celda unitaria de SrTiO<sub>3</sub> optimizado, del cual se procedió a calcular la densidad de estados proyectada por átomos (PDOS) y consecuentemente la construcción del modelo de *slab*, como se presentarán en los siguientes epígrafes.



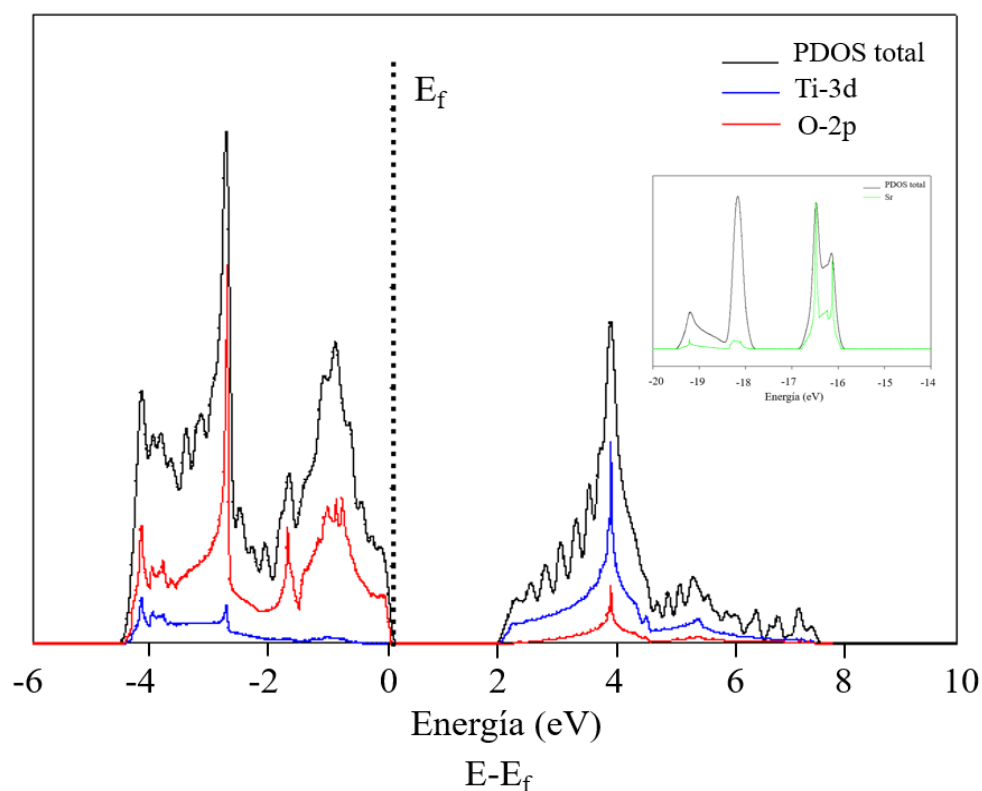
#### **4.6.2 DENSIDAD DE ESTADOS DE LA ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA DE SrTiO<sub>3</sub>**

En la Figura 44 se presenta la densidad de estados parciales proyectada por átomos (PDOS) de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>, particularmente del modelo presentado en la Figura 15. Como se observa en la Figura 44, la banda de valencia (bajo el nivel de Fermi,  $E_f$ ), está formada principalmente por los estados 2p del oxígeno, y una pequeña contribución de los estados 3d del titanio [127,162]. En contraste, la banda de conducción (sobre el nivel de Fermi,  $E_f$ ), presenta una contribución de los estados 3d del titanio y una pequeña contribución de los estados 2p del

oxígeno [127,162]. Además, en torno al nivel de Fermi, se observa la ausencia de los estados electrónicos del estroncio (*inset* de la Figura 44).

Como se mencionó en el epígrafe 3.4.4 (DOS), el análisis electrónico mediante PDOS, permite elucidar el carácter covalente e iónico de los enlaces que forman la estructura del material en análisis. De acuerdo la Figura 44, se observa claramente que en la banda de valencia (bajo el nivel de Fermi), los estados 2p del oxígeno y 3d del titanio están superpuestos, evidenciando el mayor carácter covalente del enlace Ti-O. Además, la ausencia de los estados electrónicos del estroncio en torno al nivel de Fermi, ratifica el mayor carácter iónico del enlace Sr-O, siendo entonces responsable de la función estructural en la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> [163].

Lo anterior se conlleva con el mayor radio iónico del estroncio (126 pm) (Anexo E).



**Figura 44.** Densidad de estados proyectada por átomos (PDOS) de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> (Elaboración propia).



Finalmente, los resultados de la Figura 44 apoyan la discusión presentada en el epígrafe 4.2.2, porque desde el punto de vista de los orbitales atómicos, la interacción entre el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) y furánico (O<sub>2</sub>) del furfural con los átomos de titanio superficiales (Ti<sub>54</sub> y Ti<sub>55</sub>), se explica por la transferencia de carga desde los orbitales p de los oxígenos del OO-*cis* y OO-*trans* furfural (estados ocupados) hacia los orbitales d del titanio que forman predominantemente la banda de conducción (estados desocupados).

En la Tabla 17, se presentan los *band gaps* teóricos y experimentales para la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>.

**Tabla 17.** *Band gap* calculado, teórico de referencia y experimental expresado en eV, para la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>.

Perovskita	<i>Band gap</i> calculado (eV)	<i>Band gap</i> teórico de referencia (eV)	<i>Band gap</i> experimental (eV)
SrTiO <sub>3</sub>	1,89	1,83 <sup>[163]</sup>	3,25 <sup>[48]</sup>

Como se observa, el *band gap* calculado es de 1,89 eV, el cual está subestimado en un 41,85 % con respecto al *band gap* obtenido experimentalmente (3,25 eV) [48]. A pesar de lo anterior, el resultado obtenido en este estudio (1,89 eV), está de acuerdo con otras estimaciones del *band gap* para SrTiO<sub>3</sub>, utilizando el mismo nivel de teoría, esto es, mediante el funcional PBE (1,83 eV) [163]. A pesar que este funcional, otorga generalmente adecuadas predicciones de la estructura de los materiales, como la constante de celda (epígrafe 4.6.1) [84], la subestimación del *band gap* con respecto al valor experimental, se debe a que la parte de intercambio de la aproximación GGA no es lo suficientemente precisa, como para predecir adecuadamente la estructura electrónica [84]. Por lo tanto, una mejor aproximación al *band gap* experimental, se

logra cuando se utilizan los funcionales de tipo híbrido, como el B3LYP [85], el cual mejora la precisión del *band gap* incorporando la energía de intercambio de HF. Además, es posible añadir el término de corrección de Hubbard (U), para obtener mayor precisión en el resultado, pero a un mayor costo computacional [84].

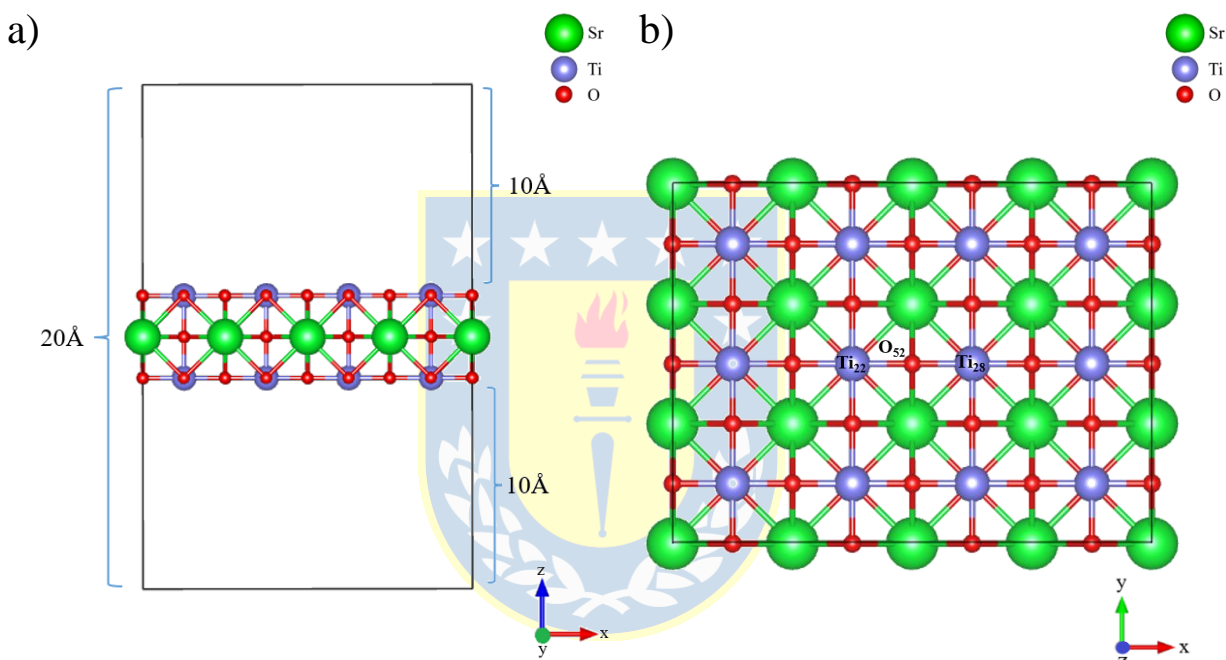
A pesar de las discrepancias anteriores y para los alcances de esta investigación de tesis doctoral (catálisis heterogénea), se utilizó el funcional PBE para los cálculos de adsorción de furfural sobre SrTiO<sub>3</sub>, ya que permite caracterizar adecuadamente las propiedades estructurales a un menor costo computacional [54-86] (lo cual fue discutido en el epígrafe 3.1.2).

#### 4.6.3 MODELAMIENTO DEL *SLAB*

Considerando la celda unitaria optimizada para la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> (del epígrafe 4.6.1), se construyó el modelo de *slab* simétrico terminado en TiO<sub>2</sub> [57,61,65,66,123,138,139]. Este modelo se obtuvo a partir de la replicación y expansión en proporción 4 x 3 x 1 de la celda unitaria en los ejes x,y,z, resultando en un modelo de *slab* 96 átomos y 3 capas atómicas (Figura 45). Cabe señalar que Carlotto y *col.* en el estudio de la adsorción de CO sobre SrTiO<sub>3</sub>, utilizó una extensión de supercelda de 3 x 4 en los ejes x e y [153]. Bernal y *col.* han utilizado un modelo de extensión 4 x 3 en los ejes x e y en el estudio de la adsorción de etilenglicol, propilenglicol y 2,3-butanodiol [58]. Por lo tanto, el modelo propuesto está de acuerdo con investigaciones previas.

Es importante señalar que una ventaja del modelo de *slab* de la Figura 45<sub>2</sub> es que proporciona una extensa área superficial en la dirección x e y para dar libertad al adsorbato de interactuar con los átomos en el centro de la superficie, y no con los átomos que forman parte de la frontera periódica.

De acuerdo a la metodología empleada, se procedió a imponer un espacio vacío a 10 Å de la frontera periódica. Por lo tanto, las imágenes periódicas en la dirección z están separadas por un espacio vacío de 20 Å, el cual es adecuado para evitar la interacción entre ellas en el vacío (Figura 45a). Cabe señalar que consideraciones similares se han empleado en estudios previos, por ejemplo, Carlotto y *col.* utilizaron un espacio vacío de 19 Å para el modelamiento de la adsorción de NO, O<sub>2</sub> y CO sobre SrTiO<sub>3</sub> [65,66].



**Figura 45.** a) Representación del modelo de *slab* para la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>, Plano xz, b) Vista superior del modelo de *slab*, Plano xy. (Elaboración propia).

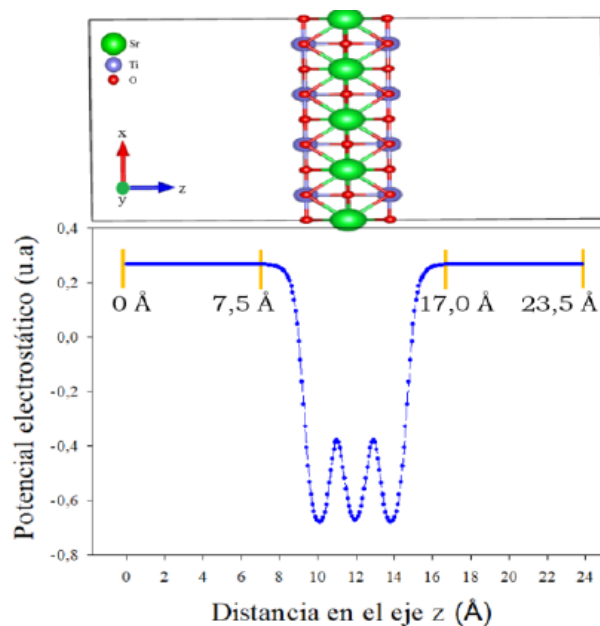
Para claridad en la discusión y visualización de las estructuras del furfural adsorbido, se etiquetaron los átomos de titanio superficiales que interactúan directamente con el adsorbato, correspondientes al Ti<sub>22</sub> y Ti<sub>28</sub> (Figura 45b).

Finalmente, la caracterización electrónica mediante PDOS del modelo de la Figura 45b se presenta en la Figura F1 del epígrafe de anexos, obteniendo resultados similares en relación al perfil de la PDOS de la celda unitaria presentado en la Figura 44.

#### **4.6.4 CORRECCIONES AL MOMENTO DIPOLAR ARTIFICIAL GENERADO POR LAS CONDICIONES DE PERIODICIDAD**

El tamaño del espacio vacío indicado anteriormente no es arbitrario (20 Å), dado que en los modelos basados en condiciones periódicas de contorno, existe un potencial electrostático artificial  $V(z)$  generado por las condiciones de periodicidad, cuyo cambio de pendiente debe producirse en la zona de vacío, lejos del adsorbato y la superficie. Esta descripción se presentó en la Figura 22 y 23 del epígrafe 3.4.6.

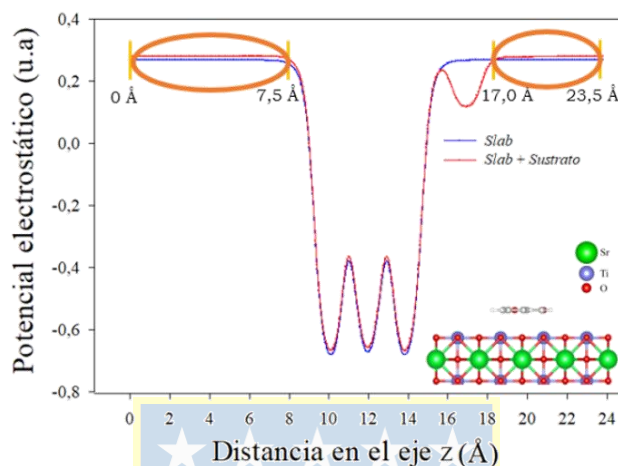
De acuerdo a la Figura 45a el modelo de *slab* es simétrico, en el cual la primera y la última capa atómica corresponde a un modelo de superficie terminado en  $\text{TiO}_2$ . Por lo tanto, de acuerdo a la consideración anterior, se procedió a calcular el potencial electrostático  $V(z)$  v/s coordenada  $z$  del modelo de *slab* de  $\text{SrTiO}_3$ , el cual se presenta en la Figura 46.



**Figura 46.** Perfil de potencial electrostático  $V(z)$  para el *slab* de 3 capas atómicas de  $\text{SrTiO}_3$  (Elaboración propia).

Como se observa en la Figura 46, en las regiones del vacío comprendidas entre los 0 - 7,5 Å y 17,0 - 23,5 Å, el potencial electrostático  $V(z)$  se comporta de manera similar, sin un dipolo artificial (0 eV). Este resultado es el esperado para un modelo de *slab* simétrico en el vacío. Sin embargo, cuando al modelo de *slab* se coloca una molécula polar, como es el caso del furfural, es posible que se genere un momento dipolar artificial debido a la asimetría del modelo. Por esta razón, como ejemplo en la Figura 47, se presenta el perfil del potencial electrostático ( $V$ ) v/s coordenada  $z$  del modelo de *slab* con el OO-*cis* furfural adsorbido en forma paralela (*inset*). De acuerdo a esta figura, se observa que las correcciones del momento dipolar aplicadas son adecuadas en el intervalo de distancia (0 - 7,5 Å y 19,0 - 23,5 Å), pues el potencial electrostático  $V(z)$  permanece invariante en ambas zonas del vacío con valores de corrección menores a  $10^{-3}$  eV. A pesar que el espacio vacío de 20 Å es lo suficientemente grande para evitar interacción entre las imágenes periódicas y el *slab* está centrado en medio del espacio vacío

(Figura 45a), de igual forma se consideraron estas correcciones, pues de lo contrario, se tendrá un campo eléctrico en el vacío debido a la interacción entre las losas (*slabs*) polarizadas y sus imágenes periódicas [129].



**Figura 47.** Perfil de potencial electrostático  $V(z)$  para el *slab* de 3 capas atómicas de  $\text{SrTiO}_3$  con el OO-*cis* furfural (Elaboración propia).

Finalmente, para las estructuras del furfural adsorbido sobre el *slab* de  $\text{SrTiO}_3$ , se evaluó la magnitud de la corrección dipolar, cuyos valores se presentan en la Tabla G1 y H1 del epígrafe de anexos.

#### 4.6.5 MODELOS DE INTERACCIÓN FURFURAL – SUPERFICIE SOBRE EL *SLAB* DE $\text{SrTiO}_3$

Para investigar la adsorción de furfural sobre el modelo de superficie terminado en  $\text{TiO}_2$ , se utilizó el modelo de *slab* presentado en la Figura 45. De acuerdo a reportes previos, los modos de adsorción planar y vertical del furfural (presentados en la Figura 6 del epígrafe 1.4), son los considerados para estudiar la interacción con los óxidos mixtos y/o superficies metálicas

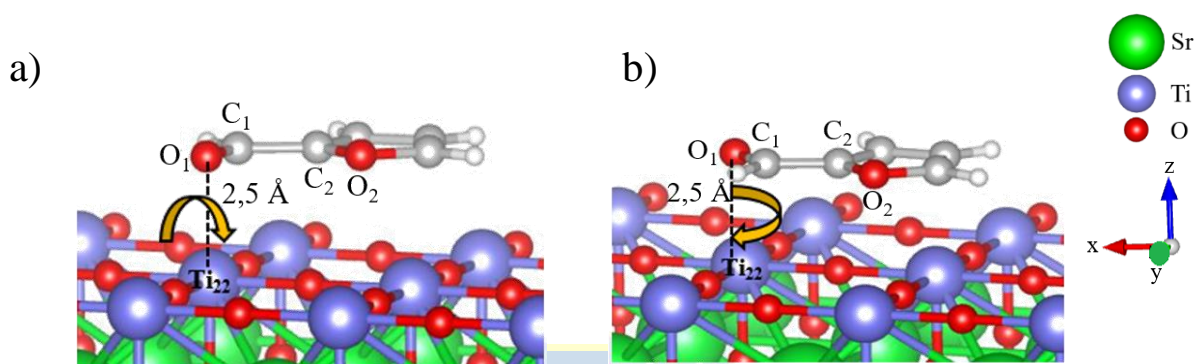
[23,29]. Por lo tanto, para este estudio se consideraron las configuraciones planares y perpendiculares del OO-*cis* y OO-*trans* furfural, en que el oxígeno carbonílico del furfural ( $O_1$ ) fue posicionado sobre el titanio superficial ( $Ti_{22}$ ) [47]. De forma análoga al estudio de la adsorción de furfural sobre el clúster de  $SrTiO_3$ , la consideración anterior se basa en: las cargas NBO (presentadas en la Tabla 2 del epígrafe 4.1) y los mapas de potencial electrostático (presentados en la Figura 26 del epígrafe 4.1). Además, desde el punto experimental, se ha encontrado mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (del inglés *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) de la perovskita comercial de  $SrTiO_3$  (99%, Sigma Aldrich), que el Ti(IV) predomina en los modelos de superficies terminados en  $TiO_2$ , siendo a su vez el sitio de adsorción preferente para moléculas que contienen átomos de oxígeno [108,164]. Este análisis se presenta en la Figura J1 del epígrafe de anexos.

Para evaluar la interacción con el *slab* de  $SrTiO_3$ , se variaron las **posiciones** de adsorción del OO-*cis* y OO-*trans* furfural, colocando el adsorbato alineado al átomo de titanio superficial ( $Ti_{22}$ ), privilegiando un modo de adsorción: 1. Anillo aromático – Ti superficial, 2. Perpendicular a la superficie y 3. Inclinado con respecto a la superficie [23,29]. (Ver Figuras G1j, GI y H1 del epígrafe de anexos).

En segundo lugar, se evaluaron varias estructuras interactuantes entre el furfural y el *slab* de  $SrTiO_3$  en función de la **orientación** del adsorbato. En particular, para la adsorción planar del OO-*cis* furfural, se varió la orientación de adsorción en magnitudes de rotación de  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $75^\circ$  y  $90^\circ$ , con el fin de evaluar la interacción del oxígeno carbonílico ( $O_1$ ), oxígeno furánico ( $O_2$ ) y anillo aromático con la superficie. En la Figura 48a se representa la descripción anterior, en donde la flecha en naranja representa la rotación, manteniendo fija la distancia entre el oxígeno carbonílico ( $O_1$ ) y el titanio superficial ( $Ti_{22}$ ) ( $2,5 \text{ \AA}$ ). En el caso del

confórmero *OO-trans* furfural se empleó un procedimiento similar, variando la orientación en las mismas magnitudes de rotación del *OO-cis* furfural (Figura 48b).

En las Figuras G1 y H1 del epígrafe de anexos, se presentan todas las configuraciones del *OO-cis* y *OO-trans* furfural resultantes producto de estas rotaciones.

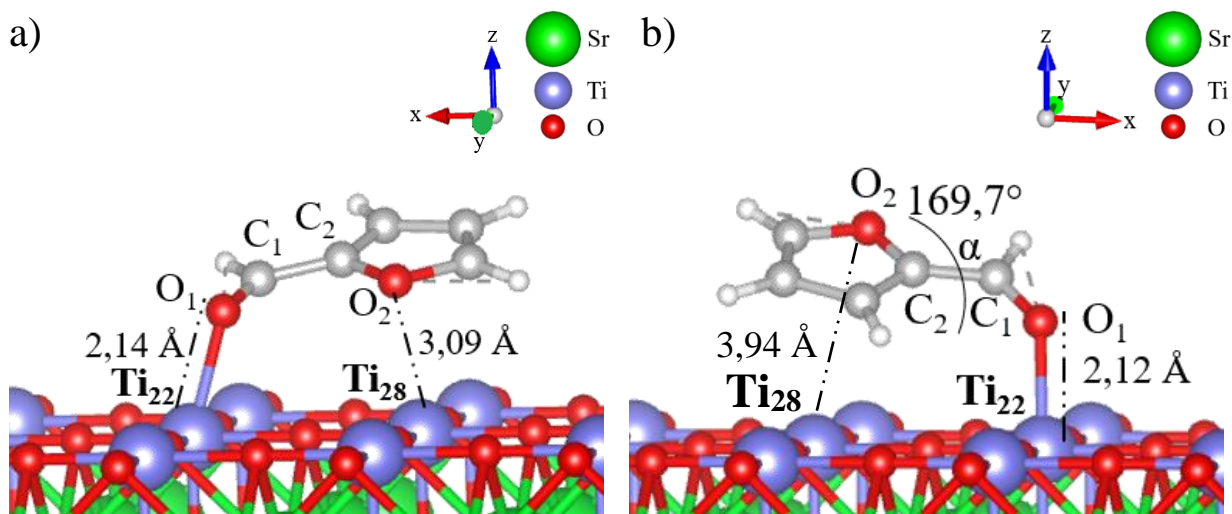


**Figura 48.** Representación esquemática de la rotación del *OO-cis* y *OO-trans* furfural paralelo al *slab* de SrTiO<sub>3</sub>. Plano xz. La flecha en naranja indica el sentido de la rotación, manteniendo fija la distancia O<sub>1</sub>-Ti<sub>22</sub> (2,5 Å) (Elaboración propia).

En la Figura 49, se presentan las estructuras del *OO-cis* y *OO-trans* furfural adsorbido más estables obtenidos tras el proceso de optimización. Las estructuras en vista superior se presentan en la Figura I1 del epígrafe de anexos. Las distancias de interacción y las energías de adsorción (eV), se presentan en la Tabla 18.

En las Figuras G2 y H2 del epígrafe de anexos, se presentan las demás estructuras del *OO-cis* y *OO-trans* furfural adsorbido sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>, junto a sus respectivas distancias de interacción con la superficie, energías de adsorción (eV) y magnitudes de la corrección del momento dipolar (eV) (Tablas G1 y H1).





**Figura 49.** Estructuras más estables del a) OO-*cis* furfural y b) OO-*trans* furfural sobre el modelo de *slab* de SrTiO<sub>3</sub>. Plano xz. (Elaboración propia).

**Tabla 18.** Distancias de interacción adsorbato–superficie (Å) para las estructuras del furfural adsorbido más estables sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>.

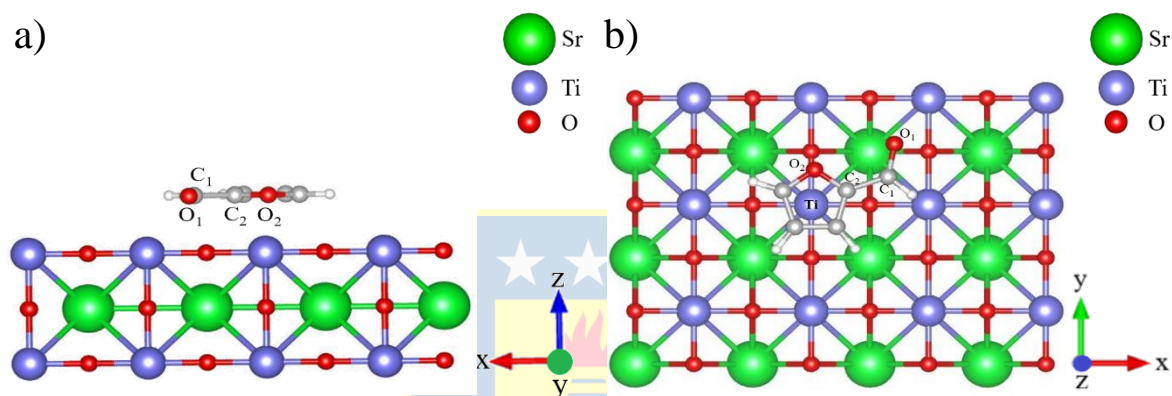
Estructura inicial	Distancia	Distancia	E <sub>ads</sub> (eV)
	O <sub>1</sub> -Ti <sub>22</sub> (Å)	O <sub>2</sub> -Ti <sub>28</sub> (Å)	
OO- <i>cis</i> furfural	2,14	3,09	-2,16
OO- <i>trans</i> furfural	2,12	3,94	-2,11

Un primer análisis de los resultados permite señalar que tanto el OO-*cis* y OO-*trans* furfural, interaccionan a través del oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>), adsorbido en el átomo de titanio (Ti<sub>22</sub>). Esto es lo esperado, pues desde el punto de vista del adsorbato, la mayor densidad electrónica del furfural se concentra en el grupo carbonilo, lo cual fue confirmado mediante el análisis de las cargas NBO (Tabla 2) y desde el punto de vista de la superficie, el átomo de titanio actúa como un ácido de Lewis (ácido duro según Pearson), de acuerdo a las propiedades ácido-base descritas

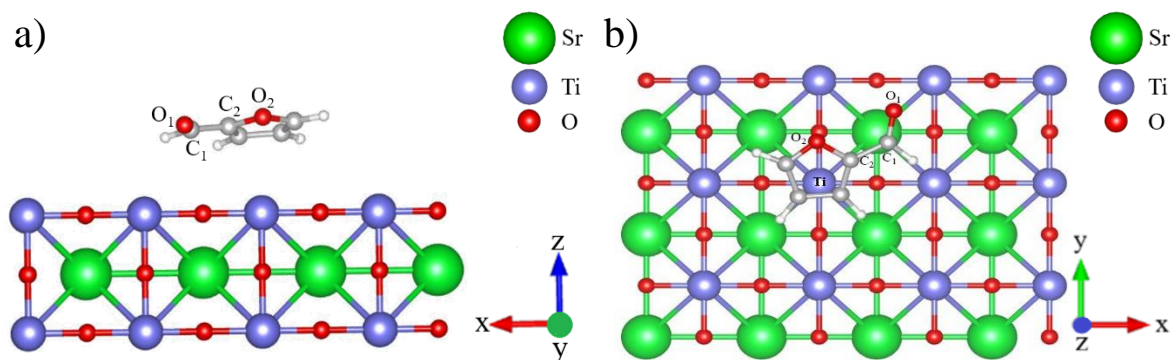
por Polo-Garzón y *col.* [155]. Además, los resultados de XPS (Anexo J), corroboran la presencia de Ti(IV) en la superficie de SrTiO<sub>3</sub>.

Para el OO-*cis* furfural (Figura 49a), se observa una interacción del oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) a 2,14 Å del Ti<sub>22</sub> y el oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) a 3,09 Å del Ti<sub>28</sub>. Estos hallazgos sugieren que la adsorción está guiada por el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) del furfural, el cual cumple un rol relevante en la estabilización del adsorbato en la superficie, mientras que el oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) y el anillo aromático, cumplen un rol secundario en la adsorción de furfural sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>. Desde el punto de vista de las energías de adsorción, todas las estructuras del OO-*cis* furfural adsorbidas (Anexo G) presentaron energías de adsorción similares (~ -2 eV) (Tabla G1), atribuida a la relajación estructural de todo el modelo y a la interacción localizada del oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) con el átomo superficial Ti<sub>22</sub>, siendo esto independiente del modo de adsorción inicial del furfural. En particular, cuando el OO-*cis* furfural fue rotado en 20° con respecto al enlace O<sub>1</sub>-Ti<sub>22</sub> (Figura G1d del anexo G), se obtuvo la mayor energía de adsorción en términos de valor absoluto, esto es de -2,16 eV. Sin embargo, al evaluar el modo de adsorción planar del OO-*cis* furfural con la superficie (Figura 50), se determinó una energía de adsorción menor en términos de valor absoluto, correspondiente a -1,71 eV. En este caso el anillo aromático alineado al Ti<sub>22</sub>, no presentó alguna interacción favorable con este átomo (por ejemplo, tipo  $\pi$ -catión) describiendo distancias O<sub>1</sub>-Ti<sub>22</sub> de 3,95 Å y O<sub>2</sub>-Ti<sub>28</sub> de 3,47 Å (Figura 51). Por lo tanto, estos resultados en conjunto con los obtenidos mediante el modelo de clúster, ratifican que el anillo aromático del adsorbato, no guía la interacción hacia la superficie, cumpliendo un rol secundario en la adsorción. Lo anterior también se explica por el hecho que la densidad electrónica del anillo aromático está deslocalizada, mientras que en el grupo carbonilo, la densidad electrónica está localizada en el átomo de oxígeno, permitiendo una interacción favorable con el Ti(IV). Esta tendencia también ha sido observada por Kojčinović y

col. [55], en donde las configuraciones de adsorción más favorables del furfural sobre óxidos mixtos, son aquellas en que el adsorbato está plano o ligeramente inclinado con respecto a las superficies de  $\text{MoO}_2(100)$  y  $\text{MoO}_2(111)$ , pero siempre a través del oxígeno carbonílico del furfural. Lo anterior, también da indicios que el anillo aromático no sería activado en el modelo de superficie terminado en  $\text{TiO}_2$  del *slab* de  $\text{SrTiO}_3$ .



**Figura 50.** Estructura del OO-*cis* furfural: Ti – Anillo aromático inicial sobre el *slab* de  $\text{SrTiO}_3$  en: **a)** Vista frontal, Plano xz, **b)** Vista en perspectiva, Plano xy. (Elaboración propia).



**Figura 51.** Estructura del OO-*cis* furfural: Ti – Anillo aromático adsorbido sobre el *slab* de  $\text{SrTiO}_3$  en: **a)** Vista frontal, Plano xz, **b)** Vista en perspectiva, Plano xy. (Elaboración propia).

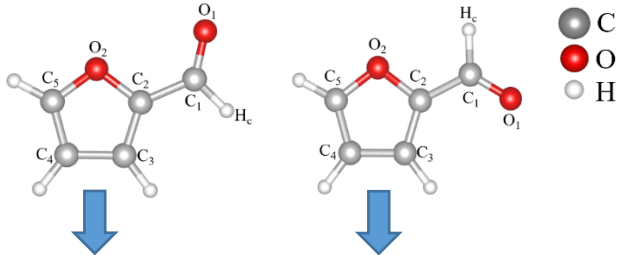
En el caso del OO-*trans* furfural (Figura 49b), se encontró la mayor energía de adsorción en términos de valor absoluto para el modo de adsorción OO-*trans* paralelo a la superficie (Figura H1a del anexo H), correspondiente a -2,11 eV. Tras la optimización se observó una interacción del oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) a 2,12 Å del Ti<sub>22</sub> y del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) a 3,94 Å del Ti<sub>28</sub>. Adicionalmente, de forma similar al resultado obtenido mediante la metodología de clúster (Figura 33b), el plano del grupo carbonilo está torsionado con respecto al plano del anillo furánico, con un ángulo diedro  $\alpha$  de O<sub>2</sub> - C<sub>2</sub> - C<sub>1</sub> - O<sub>1</sub> correspondiente a 169,7°.

Para las otras estructuras del OO-*trans* furfural adsorbidas sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub> (Figura H2 del anexo H), se observó una correlación entre la energía de adsorción y la distancia del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) al Ti<sub>28</sub>. En particular, a medida que el OO-*trans* furfural se aleja de la superficie, la distancia del oxígeno furánico (O<sub>2</sub>) se incrementa hasta un valor máximo de alrededor de 7 Å (Tabla H1). Por lo tanto, esta tendencia sugiere que la interacción del oxígeno furánico con la superficie no es la preferente, pero sí tiene una influencia sustantiva en la estabilización de esta conformación del sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>, cuando interactúa con el Ti<sub>28</sub>.

En las Tablas G1 y H1 del epígrafe de anexos, se presentan además las correcciones al momento dipolar artificial generado por las condiciones de periodicidad. De acuerdo con los resultados presentados, todas las correcciones al momento dipolar son menores a 10<sup>-3</sup> eV. La pequeña magnitud de estas correcciones, están atribuidas al extenso espacio vacío en la dirección z asignado entre las imágenes periódicas (20 Å), lo que posibilita que el cambio de pendiente del potencial electrostático esté en la región de vacío y no en el modelo de *slab*. Guo y col. [156], en el estudio de la adsorción de tiofeno sobre TiO<sub>2</sub>(001), encontraron que las correcciones al momento dipolar resultaron pequeñas en todos los casos de adsorción evaluados (utilizando un espacio de 15 Å).

Desde el punto de vista del adsorbato, y de forma similar en la metodología de clúster, se observaron ligeros cambios en las longitudes de enlace del grupo carbonilo (Tabla 19).

**Tabla 19.** Longitudes de enlace del OO-*cis* y OO-*trans* furfural antes y después de la adsorción sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>.



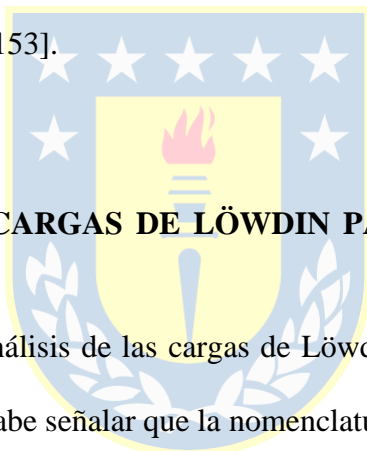
Átomo	OO- <i>cis</i> <i>furfural</i>	OO- <i>trans</i> <i>furfural</i>	OO- <i>cis</i> <i>furfural</i> <i>adsorbido</i>	OO- <i>trans</i> <i>furfural</i> <i>adsorbido</i>
C <sub>1</sub> -H	1,12	1,12	1,11	1,11
C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,21	1,21	1,25	1,25
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,45	1,45	1,42	1,42
C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1,37	1,37	1,39	1,39
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,37	1,37	1,39	1,39
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,42	1,42	1,41	1,42
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,37	1,37	1,38	1,38
C <sub>5</sub> -O <sub>2</sub>	1,35	1,35	1,35	1,35

En particular, el mayor cambio se observó para el enlace C<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> perteneciente al grupo carbonilo, aumentando 0,04 Å con respecto al adsorbato aislado (1,21 Å y 1,25 Å, para el furfural aislado y adsorbido, respectivamente). Esto es atribuido a la interacción del átomo de oxígeno (O<sub>1</sub>) con el átomo de titanio superficial (Ti<sub>22</sub>). En relación a las longitudes de enlace del anillo aromático, no se observaron diferencias importantes, lo cual indica que, a pesar de la existencia del heteroátomo en el anillo, la interacción y principal cambio se presenta en el grupo carbonilo,

dando cuenta de la interacción localizada con la superficie (en particular con el átomo de Ti<sub>22</sub>). Esta tendencia también fue observada en los modelos de clúster de SrTiO<sub>3</sub> y parcialmente sustituidos SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu).

#### **4.6.6 EVALUACIÓN DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA MEDIANTE EL ANÁLISIS POBLACIONAL DE LÖWDIN (LPA)**

En el marco del análisis de la transferencia de carga, se procedió a realizar el cálculo de las cargas de Löwdin [143] para las estructuras del furfural adsorbido más estables presentadas en la Figura 49. Este método ha sido reportado por Carlotto y *col.* en la adsorción de CO sobre superficies modelos de SrTiO<sub>3</sub> [153].



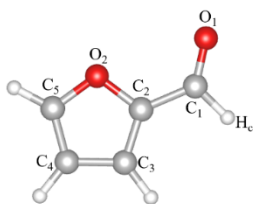
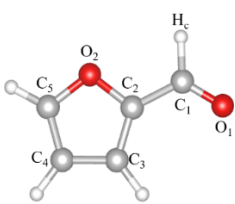

##### **4.6.6.1 CÁLCULO DE LAS CARGAS DE LÖWDIN PARA EL ADSORBATO Y LA SUPERFICIE AISLADA**

En la Tabla 20 se presenta el análisis de las cargas de Löwdin para el OO-*cis* y el OO-*trans* furfural (adsorbato aislado). Cabe señalar que la nomenclatura s(e) y p(e) hace referencia a la población de electrones que están alojados en los orbitales s y p, respectivamente. De acuerdo con estos resultados, se evidencia para ambos conformeros, que la mayor población de electrones, se encuentran en los orbitales p(e) (4,67), tanto para el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) y el furánico (O<sub>2</sub>).

En la Tabla 21 se presentan los resultados de las cargas de Löwdin para los átomos directamente involucrados en la adsorción de furfural (Figura 45b). Como se observa, existe una población de electrones en los orbitales d (2,34), lo cual es esperable para un metal de transición, como el titanio. Por otro lado, dado que el modelo de *slab* de SrTiO<sub>3</sub> es ideal (asemejándose a una

perovskita comercial de SrTiO<sub>3</sub>, estudiada por Polo-Garzón y *col.* [47,108]), las cargas de Löwdin son iguales para ambos átomos de titanio.

**Tabla 20.** Cargas de Löwdin para el OO-*cis* furfural y OO-*trans* furfural.

OO- <i>cis</i> furfural				OO- <i>trans</i> furfural			
							
Orbital	Carbono carbonílico (C <sub>1</sub> )	Oxígeno carbonílico (O <sub>1</sub> )	Oxígeno furánico (O <sub>2</sub> )	Carbono carbonílico (C <sub>1</sub> )	Oxígeno carbonílico (O <sub>1</sub> )	Oxígeno furánico (O <sub>2</sub> )	
s(e)	0,94	1,68	★ 1,59 ★ ★ ★	0,94	1,68	1,59	
p(e)	2,78	4,67	4,57	2,78	4,67	4,59	

**Tabla 21.** Cargas de Löwdin para el modelo de *slab* de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>.

Orbitales	Ti <sub>22</sub>	Ti <sub>28</sub>	O <sub>52</sub>
s(e)	2,26	2,26	1,76
p(e)	5,99	5,99	4,97
d(e)	2,34	2,34	---

#### 4.6.6.2 CÁLCULO DE LAS CARGAS DE LÖWDIN PARA LAS ESTRUCTURAS DEL FURFURAL ADSORBIDO MÁS ESTABLES

De acuerdo a las estructuras del furfural adsorbido más estables (Figura 49), se procedió a calcular las cargas de Löwdin que se muestran en la Tabla 22. Para esto, se consideró la mayor acidez de Lewis que presenta el Ti(IV) [47] y la principal interacción entre este átomo (Ti<sub>22</sub>) y el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) del furfural en sus dos conformaciones.

**Tabla 22.** Comparación de las cargas de Löwdin de la principal interacción (Ti-O<sub>1</sub>) de las estructuras del OO-*cis* y OO-*trans* furfural adsorbido.

Orbital	Carga de Löwdin (Ti) en el slab de SrTiO <sub>3</sub>	Carga de Löwdin (Ti <sub>22</sub> ) en el slab de SrTiO <sub>3</sub> con el OO- <i>cis</i> furfural	Carga de Löwdin (Ti <sub>22</sub> ) en el slab de SrTiO <sub>3</sub> con el OO- <i>trans</i> furfural
s(e)	2,27	2,27	2,26
p(e)	5,99	5,98	5,98
d(e)	2,34	2,39	2,38

De acuerdo a la Tabla 22, se observa un pequeño aumento en la carga de Löwdin en el orbital d del átomo de titanio que interactúa directamente con el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>). Particularmente, en el caso del OO-*cis* furfural, la variación es de 2,34 a 2,39 para el átomo de titanio del *slab* y la correspondiente estructura del furfural adsorbido, respectivamente. Bajo este mismo análisis para el OO-*trans* furfural, la carga de Löwdin para el átomo de titanio del *slab* varía de 2,34 a 2,38 para la superficie y la estructura del furfural adsorbido, respectivamente. Estos resultados sugieren un pequeño aumento en la población de electrones en el orbital d del titanio, siendo mayor en la interacción con el oxígeno carbonílico (O<sub>1</sub>) del OO-*cis* furfural en comparación con el OO-*trans* furfural. Finalmente, cabe señalar que no hay



variación en las cargas de Löwdin de los orbitales s y p del  $Ti_{22}$ , ratificando la tendencia en el aumento de la población de electrones en los orbitales d, tras la adsorción. Estos resultados (al igual que las cargas NBO estudiadas para el modelo de clúster), complementan y demuestran la existencia de una transferencia de carga localizada desde el oxígeno carbonílico al titanio superficial.



#### 4.7 COMPARACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR LAS METODOLOGÍAS DE CLÚSTER Y *SLAB*

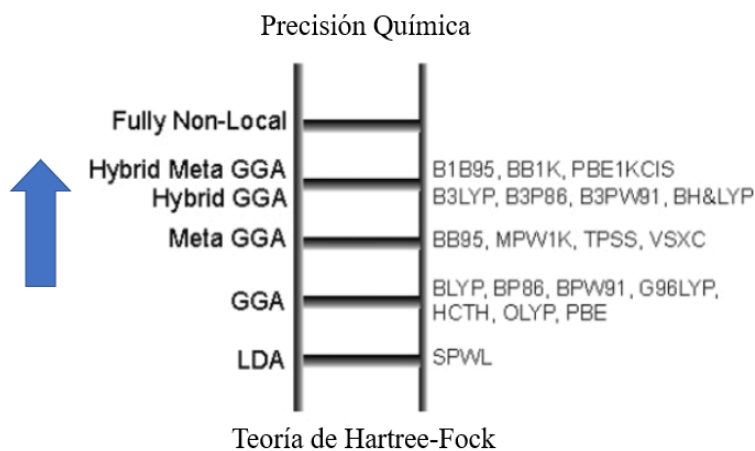
En un contexto comparativo entre los resultados obtenidos mediante los modelos de clúster y de *slab*, en la Tabla 23 se presenta un resumen de las condiciones del modelamiento de furfural sobre las superficies de SrTiO<sub>3</sub> y parcialmente sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu).

Como se observa en la Tabla 23, para el modelo de clúster se utilizó el funcional de intercambio y correlación B3LYP (implementado en Gaussian 16), el cual describe de forma precisa las propiedades estructurales y electrónicas del fenómeno de adsorción [82,85]. Adicionalmente, el criterio de convergencia electrónico utilizado ( $1 \times 10^{-8}$  Ha), garantizó obtener un resultado más preciso de las energías de adsorción. Finalmente, el esquema de partición de carga NBO, permitió obtener sin dificultades las cargas modeladas para cada átomo [120]. En contraste, para el modelo de *slab*, se utilizó el funcional de intercambio y correlación PBE (implementado en *Quantum Espresso v6.3*), el cual se caracteriza por entregar resultados precisos de longitudes de enlace y propiedades estructurales, a un menor costo computacional que B3LYP. Por esta razón, es uno de los funcionales mayormente reportados en estudios de adsorción en condiciones periódicas de contorno [61,65,116,137]. Sin embargo, es importante señalar que según la clasificación de Jacob [165], la cual categoriza los funcionales de intercambio y correlación en función de su precisión química (Figura 52), el funcional B3LYP proporciona una descripción más robusta del sistema (funcional de un mayor nivel de teoría), a diferencia del funcional PBE (de la aproximación del gradiente generalizado), que posee una base menos robusta para la descripción del mismo (funcional de un menor nivel de teoría).

**Tabla 23.** Comparación entre las condiciones de modelamiento para el estudio de la adsorción de furfural sobre SrTiO<sub>3</sub> y parcialmente sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu).

Paquete computacional	Gaussian 16 <sup>[90]</sup>	Quantum Espresso v6.3 <sup>[131]</sup>
<b>METODOLOGÍA</b>	<b>Modelo de clúster</b>	<b>Modelo de slab</b>
Conjunto de base	Funciones Gaussianas	Ondas Planas
<b>Funcional de intercambio y correlación con correcciones de Grimme</b>	B3LYP-D3 <sup>[82,92]</sup>	PBE-D3 <sup>[81,92]</sup>
<b>Criterio de convergencia electrónico</b>	1x10 <sup>-8</sup> Ha	5x10 <sup>-7</sup> Ha (1x10 <sup>-6</sup> Ry)
<b>Esquema de partición de carga utilizado</b>	NBO <sup>[120]</sup>	Löwdin <sup>[143]</sup>
<b>Tiempo computacional empleado</b>	Menor	Mayor

En la Figura 52, se muestran otros funcionales según esta clasificación [165].



**Figura 52.** Representación de la escalera de Jacob para los funcionales de intercambio y correlación. Adaptado del estudio de de Sousa y *col.* [165].

En relación al criterio de convergencia seleccionado para el estudio en condiciones de borde periódico ( $5 \times 10^{-7}$  Ha), cabe señalar que es 0,02 más pequeño en magnitud con respecto al utilizado en el modelo de clúster,  $1 \times 10^{-8}$  Ha. Por lo tanto, a pesar de esta diferencia, ambos criterios de convergencia son exigentes para obtener una mayor precisión de los resultados. Sin embargo, para el modelo de clúster se obtuvieron los resultados de la optimización a un menor tiempo computacional en comparación al modelo de *slab*, atribuido a las mayores restricciones impuestas para el modelo de clúster, en donde sólo se dejó relajar el furfural sobre las superficies estudiadas. Con respecto al esquema de partición de carga utilizado, esto es mediante el análisis de las cargas de Löwdin, permitió obtener las poblaciones de los electrones en cada orbital para la principal interacción  $Ti_{22}-O_1$ , por lo que este método se consideró solo para complementar los resultados obtenidos mediante NBO.

En relación a las características de ambos enfoques, cabe señalar que los modelos de clúster proveen adecuadas descripciones desde un punto de vista “molecular” de un sistema, permitiendo estudiar (a un menor costo computacional), las interacciones locales entre un adsorbato y una superficie, como por ejemplo, la adsorción de furfural sobre las vacancias de oxígeno de las estructuras tipo perovskitas parcialmente sustituidas  $SrM_xTi_{1-x}O_3$  (M: Co, Cu). Sin embargo, se debe considerar que para evaluar las interacciones locales entre un adsorbato y una superficie, el modelo de clúster debe ser lo suficientemente grande para evitar inconvenientes en los bordes del modelo [117,166]. Es por esta razón, que en este estudio se privilegió la extensión de 4 x 3 en x e y.

En relación a los modelos de *slab*, son considerados más realistas que los de clúster, dado que no existen los inconvenientes con los límites artificiales en el vacío. Sin embargo, la desventaja de estos modelos, es que la relación calidad/costo computacional debe ser finamente considerada, de tal forma de escoger un espacio vacío lo suficientemente grande para evitar la

interacción entre las imágenes periódicas y así mismo, un tamaño de superficie lo suficientemente grande en  $x$  e  $y$  para evitar que el fenómeno de adsorción se produzca en la frontera periódica [166]. Todo lo anterior podría traducirse en tiempos de cálculos mayores.

A pesar de las diferencias propias de las metodologías de clúster y de condiciones de borde periódico (*slab*) discutidas anteriormente y en los epígrafes 3 y 4, los resultados mostraron concordancia en las estructuras del furfural adsorbido sobre la superficie (Figuras 33 y 49). Por lo tanto, el enfoque combinado de ambas metodologías permitió obtener resultados complementarios, aportando antecedentes desde el punto de vista atómico, sobre la estructura, reactividad del sistema adsorbato-adsorbente y propiedades electrónicas de la estructura tipo perovskita de  $\text{SrTiO}_3$  [95,117].

A partir de la comparación anterior y centrando la atención en los resultados de las energías de adsorción obtenidas en esta tesis doctoral, en la Tabla 24 se presenta un análisis comparativo de dichas energías con otros sistemas catalíticos reportados en literatura. Cabe señalar que el criterio para seleccionar estos sistemas fue el adsorbente utilizado en estos estudios, correspondiente a las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  y parcialmente sustituidas:  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu).

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 24, todas las energías de los sistemas comparados son negativas ( $E_{\text{ads}} < 0$  eV), sugiriendo una interacción favorable con la superficie. Sin embargo, se evidencian diferencias en las magnitudes de las energías de adsorción entre los sistemas comparados. Esto se atribuye a los diferentes niveles de teoría utilizados y a la naturaleza fisicoquímica de los adsorbatos presentados. Particularmente en: **a)** Para evaluar la adsorción de glicerol sobre  $\text{SrTiO}_3$ , el modelamiento de la molécula se abordó utilizando un clúster y el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP. Además, los tres grupos hidroxilos del glicerol, pueden interaccionar con la superficie. Sin embargo, para los casos **b)** a

e) presentados, los resultados de las energías de adsorción fueron obtenidos utilizando el funcional PBE en condiciones periódicas de contorno. Además, la interacción con las superficies es sólo a través de un átomo del adsorbato en comparación con el caso a).

Sin embargo, a pesar de estas diferencias, las magnitudes de las energías de adsorción están dentro de lo esperado en relación a los resultados de energías de adsorción obtenidos en esta tesis doctoral (del orden de -1 a -2 eV) (Tabla 15, G1 y H1 del epígrafe de anexos).

**Tabla 24.** Análisis comparativo de las energías de adsorción obtenidas para las estructuras tipo perovskitas de SrTiO<sub>3</sub>, con otros sistemas catalíticos reportados en literatura.

Sistema analizado	E <sub>ads</sub> (eV)
a) Glicerol adsorbido sobre SrTiO <sub>3</sub> <sup>[57]</sup>	-5,29
b) Metanol adsorbido sobre SrTiO <sub>3</sub> <sup>[154]</sup>	-1,69
c) Monóxido de carbono adsorbido sobre SrTiO <sub>3</sub> parcialmente sustituida con cobalto <sup>[153]</sup>	-2,62
d) Monóxido de nitrógeno adsorbido sobre SrTiO <sub>3</sub> parcialmente sustituida con cobalto <sup>[65]</sup>	-0,85
e) Monóxido de carbono adsorbido sobre SrTiO <sub>3</sub> parcialmente sustituida con cobre <sup>[66]</sup>	-2,81

## 5. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

### 5.1 CONCLUSIONES

---

*ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE FURFURAL SOBRE ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA DE SrTiO<sub>3</sub> MEDIANTE UN MODELO DE CLÚSTER Y EN CONDICIONES DE BORDE PERIÓDICO*

---

- Para el estudio de la adsorción de furfural representada mediante un **modelo de clúster** y de **slab de SrTiO<sub>3</sub>**, los resultados sugieren que las configuraciones de adsorción más favorables del furfural, son aquellas en que el adsorbato está ligeramente inclinado con respecto a la superficie. En el caso del OO-*cis* y OO-*trans* furfural, la principal interacción del adsorbato ocurre a través del átomo de oxígeno carbonílico del furfural (O<sub>1</sub>), a distancias menores de 2,20 Å del átomo de titanio, capaz de interactuar a través de los electrones 2p del oxígeno con los orbitales d del metal de transición. Los resultados anteriores fueron ratificados mediante análisis por densidad de estados parciales proyectada por átomos (PDOS), transferencia de carga mediante el método NBO y análisis de XPS, los cuales permitieron elucidar que la presencia de Ti(IV) sobre la superficie de SrTiO<sub>3</sub>, es imprescindible para la adsorción de furfural sobre este material.

---

*ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE UN METAL EN EL MODELO DE CLÚSTER DE SrTiO<sub>3</sub>: SUSTITUCIÓN DE TITANIO POR COBALTO Y COBRE SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu)*

---

- Los resultados de la adsorción de furfural representada mediante **un modelo de clúster** sobre las perovskitas parcialmente sustituidas: SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu), evidenciaron que la sustitución de Ti(IV) por Co(II) y Cu(II) y la presencia de una vacancia de oxígeno (V) en el modelo, tienen una notable influencia en el modo de adsorción del furfural y su respectiva energía de adsorción (E<sub>ads</sub>). En particular, para ambas superficies sustituidas, se encontró que la adsorción ocurre a través de la vacancia de oxígeno (V), permitiendo una interacción simultánea con los centros metálicos adyacentes (M: Co, Cu y Ti), resultando en energías de adsorción mayores en términos del valor absoluto en comparación con el modelo sin sustituir (SrTiO<sub>3</sub>) (-1,5 eV a -2,2 eV).
- En el contexto de un proceso catalítico heterogéneo, las vacancias de oxígeno en las superficies sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu), consideradas como un defecto electrónico intrínseco, son de interés para la etapa de adsorción de moléculas oxigenadas de la biomasa ya que pueden favorecer rutas de conversión. Por lo tanto, la preferencia del grupo carbonilo por situarse en la vacancia de las superficies parcialmente sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu), puede ser de interés para estudiar futuros mecanismos de reacción sobre estos óxidos mixtos.



- Los resultados del modelamiento de la adsorción de furfural sobre las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  y parcialmente sustituidas  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu), evidenciaron la adsorción del furfural en todas las superficies estudiadas (mediante clúster y *slab*), con cambios estructurales principalmente del adsorbato, pero no de las superficies. Considerando ambas conformaciones del furfural y las estructuras de la molécula tras la adsorción, se concluye que los parámetros geométricos y electrónicos del OO-*cis* furfural, favorecen la interacción con la superficie de  $\text{SrTiO}_3$  y parcialmente sustituidas  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu), ya que los dos sitios de mayor densidad electrónica (oxígeno carbonílico y furánico), están orientados hacia la superficie. Adicionalmente, para ambas conformaciones, no se observó una interacción predominante del anillo furánico con los átomos superficiales, sugiriendo que las interacciones del sistema  $\pi$ -deslocalizado del furfural con las superficies de las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  y las parcialmente sustituidas:  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu), cumplen un rol secundario en la estabilización del furfural sobre estos materiales.
- Considerando las dos metodologías empleadas para el modelamiento de la adsorción de furfural sobre un clúster y *slab*, se concluye que ambas permitieron obtener resultados plausibles y concordantes entre ellas, en particular en la identificación de los sitios más importantes que participan en la adsorción. A pesar que el modelo de clúster utilizado en este estudio es simplificado, los resultados obtenidos mediante esta metodología empleando el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP (de alto nivel de teoría), criterio de convergencia exigente ( $1 \times 10^{-8}$  Ha) y menor costo computacional,

permitieron otorgar en primera instancia, antecedentes desde el punto de vista molecular sobre los modos de adsorción de furfural de las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  y parcialmente sustituidas:  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu). Sin embargo, la metodología en condiciones periódicas de contorno, permitió ratificar los resultados del modelo de clúster, en particular, la preferencia de los átomos de oxígeno del adsorbato para interactuar con el átomo de titanio superficial, así como también evidenciar que la interacción del anillo furánico no guía principalmente la adsorción hacia la superficie. Por lo tanto, los modelos de clúster constituyen una primera aproximación para estudiar el fenómeno de adsorción, para luego llevar a cabo la investigación utilizando los modelos de borde periódico (*slabs*) tradicionalmente reportados.

- Finalmente, los resultados de la adsorción de furfural sobre las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  y parcialmente sustituidas:  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu), entregaron información preliminar y permitirán explicar tanto la selectividad como la conversión del furfural mediante un proceso catalítico heterogéneo para obtener productos químicos de alto valor agregado derivados de la biomasa.

## 5.2 PROYECCIONES

Los resultados informados en esta tesis doctoral proporcionaron los primeros antecedentes desde un punto de vista atómico del fenómeno de adsorción del furfural sobre las estructuras tipo perovskitas de  $\text{SrTiO}_3$  y parcialmente sustituidas  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu). En particular, se predice que efectivamente hay adsorción del furfural en estos materiales. Adicionalmente, se encontró que **la sustitución de titanio por cobalto y cobre**, tiene una fuerte influencia en los modos de adsorción de furfural y su respectiva energía de adsorción ( $E_{\text{ads}}$ ).

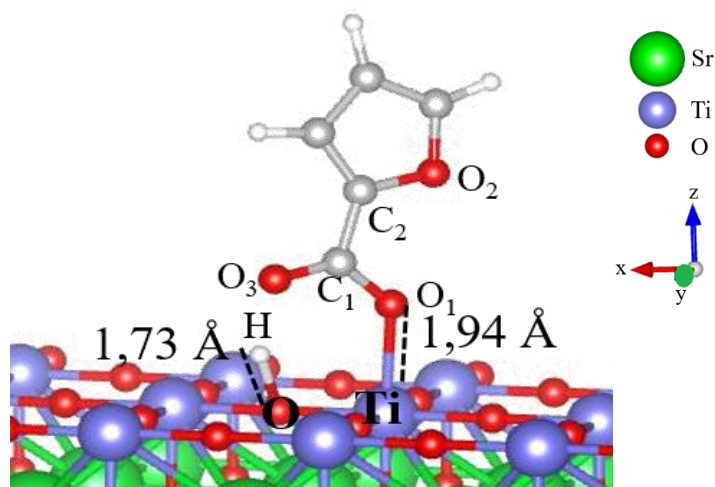
Por otro lado, recientes estudios realizados por el grupo de Laboratorio de Química Teórica y Computacional (QTC), mostraron interesantes resultados de la adsorción disociativa y no disociativa de **dioles derivados de la biomasa**, tales como glicerol, etilenglicol y 1,2-propanodiol sobre modelos de superficies terminados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SrO}$  de  $\text{SrTiO}_3$  [57,58].

Por lo tanto, con estos resultados se proponen dos caminos para proyectar el trabajo de esta tesis doctoral:

1. **En base a los estudios de esta tesis doctoral:** Sintetizar las estructuras tipo perovskitas parcialmente sustituidas:  $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (M: Co, Cu), evaluando la influencia de las cargas metálicas, área superficial del material, caracterización de sus propiedades ácido-base y química superficial. Además, se propone estudiar la adsorción de furfural mediante la técnica DRIFT y realizar medidas de actividad catalítica para obtener idealmente productos de oxidación o hidrogenación.

En la técnica DRIFT, como consecuencia de la interacción del grupo carbonilo con la superficie de las perovskitas, podría encontrarse un desplazamiento de la banda de absorción (correspondiente al *stretching* del enlace C=O) a un menor número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), en relación a la molécula aislada [30].

2. **En base a los estudios de la adsorción de dioles derivados de la biomasa:** Estudiar teóricamente la adsorción de otros derivados furánicos de la biomasa sobre las superficies de SrTiO<sub>3</sub> y parcialmente sustituidas: SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu), con especial atención en aquellos adsorbatos que tengan grupos funcionales que puedan hidroxilar la superficie, tales como alcoholes y ácidos carboxílicos. En primera instancia se puede utilizar el modelo de clúster y luego *slabs* para modelar los defectos superficiales, estudiar la adsorción y luego los mecanismos de reacción. Como ejemplo, se presenta en la Figura 53, un estudio preliminar de la adsorción de ácido furoico (un derivado del furfural) sobre el modelo de *slab* de SrTiO<sub>3</sub>. De acuerdo a este resultado, se observa una adsorción disociativa del ácido carboxílico en SrTiO<sub>3</sub>, con una energía de adsorción de -2,80 eV. Este resultado evidencia que la activación de la superficie de SrTiO<sub>3</sub> mediante hidroxilación superficial (-O-H), podría favorecer en conjunto con el furfural co-adsorbido a la formación de productos químicos de alto valor agregado [56,167,168], como por ejemplo, el alcohol furfurílico.



**Figura 53.** Estructura del OO-*cis* ácido furoico adsorbido sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>. Plano xz. (Elaboración propia).

Estas proyecciones permiten extender el estudio de esta tesis doctoral, para descubrir un nuevo tipo de catalizadores con estructura tipo perovskita, que por sus propiedades ácido-base pueden destacarse en la conversión de derivados de la biomasa y en consecuencia, ser una alternativa a los catalizadores metálicos tradicionalmente reportados.



## 6. PRODUCTIVIDAD

### 6.1 PUBLICACIONES

1. Toledo, F., Ghampson, I. T., Sepúlveda, C., García, R., Fierro, J. L. G., Videla, A., Serpell, R., & Escalona, N. (2019). Effect of Re content and support in the liquid phase conversion of furfural to furfuryl alcohol and 2-methyl furan over  $\text{ReO}_x$  catalysts. *Fuel*, 242, 532–544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.090>
2. Toledo, F., Lizana, I., Buljan, A., Zarate, X., Pecchi, G., & Delgado, E. J. (2021). The adsorption of furfural on  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  perovskites: A DFT study within the molecular cluster approach. *J. Mol. Struct.*, 1226(129333). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129333>
3. Toledo, F., Schott, E., Saavedra-Torres, M., Delgado, E., & Zarate, X. (2022). Influence of the  $\text{LiTaO}_3(0001)$  and  $\text{KTaO}_3(001)$  perovskites structures on the molecular adsorption of Styrene and Styrene oxide: A theoretical insight by periodic DFT calculations. Aceptado.
4. Toledo, F., Lizana, I., Montero, A., Zarate, X., Pecchi, G., & Delgado, E. J. (2022). A first approach using a cluster model for understanding the adsorption of furfural on partially copper-substituted perovskite ( $\text{SrCu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ). Sometido.

### 6.2 PRESENTACIONES EN CONGRESOS Y ACTIVIDADES DE DIFUSIÓN CIENTÍFICA

1. Toledo, F., Montero, A., Pecchi, P., Delgado, E., Zarate, X. Computational Modelling of the  $\text{BaTiO}_3$  Perovskite Surface for the Adsorption of Biomass Derivatives, International Conference on Materials Science (ICMS), 14–17 Octubre del 2019, Valdivia, Chile, (Modalidad Póster).
2. Toledo, F., Montero, A., Pecchi, P., Delgado, E., Zarate, X. Modelamiento de la Superficie de Perovskita  $\text{SrTiO}_3$  para la adsorción de derivados de biomasa, VIII Encuentro de Estudiantes de Química (Universidad del Bío Bío), Concepción, Chile, (Modalidad Póster).
3. Toledo, F., Montero, A., Pecchi, P., Delgado, E., Zarate, X. Estudio teórico – experimental de la adsorción de furfural sobre Perovskitas del tipo  $\text{ATiO}_3$  (A: Sr, Ba), Proyecto EDPG-LPR-173 de la Dirección de Postgrado, Facultad de Ciencias Químicas (Udec), 14 de Octubre del 2019, Concepción, Chile (Modalidad Póster).
4. Toledo, F., Montero, A., Pecchi, P., Delgado, E., Zarate, X. Modelling and Synthesis of Perovskite  $\text{SrTiO}_3$  for the Adsorption of Biomass Derivatives, XXXIII Jornadas Chilenas de Química, 7–10 de Enero del 2020, Puerto Varas, Chile (Modalidad Oral).
5. Webinar: New Trends in Catalysis for biomass valorization, organizado por el Núcleo Milenio: Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable, 22 de Julio del 2020.
6. Toledo, F., Lizana, I., Buljan, A., Zarate, X., Pecchi, P., Delgado, E. Estudio DFT mediante modelo de cluster de la adsorción de furfural sobre Perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ , LatinXChem Twitter Conference, 7 de Septiembre del 2020 (Modalidad Online).

7. Toledo, F., Lizana, I., Montero, A., Pecchi, P., Zarate. X., Delgado, E. The adsorption of furfural on SrTiO<sub>3</sub>(001) Perovskite: A predictive DFT study, LatinXChem Twitter Conference, 20 de Septiembre del 2021 (Modalidad Online).
8. Toledo, F., Montero, A., Pecchi, P., Delgado, E., Zarate. X. Adsorción de furfural sobre estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>(001): Un enfoque DFT, IX Encuentro de Investigación de Estudiantes de Postgrado (Universidad del Bío Bío), 25-26 de Noviembre del 2021, Concepción, Chile, (Modalidad Póster).
9. Toledo. F., Pecchi. P., Valorización catalítica de moléculas derivadas de la biomasa sobre óxidos mixtos con estructura tipo perovskita, XI Jornadas de Catálisis y Adsorción, 25-26 de Noviembre del 2021 (Modalidad Online).
10. Próximamente en LatinXChem Twitter Conference, 28 de Noviembre del 2022 (Modalidad Online).

### 6.3 TALLERES, CURSOS Y OTRAS ACTIVIDADES

1. Curso de Introducción al cálculo en sólidos con *Quantum Espresso*. Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM), 10–21 de Diciembre del 2018.
2. Taller de transferencia tecnológica y licenciamiento. Dirección de Postgrado de la Universidad de Concepción (UdeC). Duración 3 h teórico-prácticas. 26 de noviembre del 2020.
3. Biomass to Chemicals: Workshop organizado por el Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable (CSC), en la UC (Santiago, Chile), 4-5 Julio del 2019.
4. Webinar: Catalizadores para una Química Sustentable, Online, 13 de Agosto del 2021.
5. Taller de propiedad intelectual. Dirección de Postgrado de la Universidad de Concepción (UdeC). Duración 3 h teórico-prácticas. 22 de junio del 2022.

\* Miembro del Núcleo Milenio: Procesos Químicos hacia la Química Sustentable (CSC), una Iniciativa del Ministerio de Economía, Desarrollo y Turismo adjudicado por los académicos Dr. Néstor Escalona Bustos (Director) de la Pontificia Universidad Católica de Chile y la Dra. Gina Pecchi Sánchez (Directora Alterna) de la Universidad de Concepción.

## 7. REFERENCIAS

- [1] Viswanathan, B. (2017). Petroleum. *Energy Sources* (pp. 29–57). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56353-8.00002-2>
- [2] Lin, C.-Y., & Lu, C. (2021). Development perspectives of promising lignocellulose feedstocks for production of advanced generation biofuels: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 136(110445), 110445. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110445>
- [3] Bhogeswararao, S., & Srinivas, D. (2015). Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts. *J. Catal.*, 327, 65–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.018>
- [4] Huber, G. W., & Dumesic, J. A. (2006). An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catal. Today*, 111(1–2), 119–132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.010>
- [5] Xia, Q., Chen, Z., Shao, Y., Gong, X., Wang, H., Liu, X., Parker, S. F., Han, X., Yang, S., & Wang, Y. (2016). Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes. *Nat. Commun.*, 7(1), 11162. <https://doi.org/10.1038/ncomms11162>
- [6] A. Álvarez, C. Pizarro, M. Folgueras, "Caracterización Química de Biomasa y su Relación con el Poder Calorífico", Departamento de Energía, Universidad de Oviedo, (2013).
- [7] Mailaram, S., Kumar, P., Kunamalla, A., Saklecha, P., & Maity, S. K. (2021). Biomass, biorefinery, and biofuels. En *Sustainable Fuel Technologies Handbook* (pp. 51–87). Elsevier.
- [8] Jingura, R. M., Musademba, D., & Kamusoko, R. (2013). A review of the state of biomass energy technologies in Zimbabwe. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 26, 652–659. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.036>
- [9] Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., & Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.*, 96(6), 673–686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>
- [10] Hu, X., & Gholizadeh, M. (2019). Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. *J. Energy Chem.*, 39, 109–143. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.024>
- [11] Jacobson, K., Maheria, K. C., & Kumar Dalai, A. (2013). Bio-oil valorization: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 23, 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.036>
- [12] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Convers. Manag.*, 48(1), 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>
- [13] Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass & Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- [14] Lu, Q., Li, W.-Z., & Zhu, X.-F. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Convers. Manag.*, 50(5), 1376–1383. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>
- [15] Hu, X., Gunawan, R., Mourant, D., Hasan, M. D. M., Wu, L., Song, Y., Lievens, C., & Li, C.-Z. (2017). Upgrading of bio-oil via acid-catalyzed reactions in alcohols — A mini review. *Fuel Process. Technol.*, 155, 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.08.020>
- [16] Wang, A. G., Austin, D., & Song, H. (2017). Catalytic Biomass Valorization. En *Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy*. InTech.



- [17] Zeitsch, K. J. (2000). The chemistry and technology of furfural and its many by-products: Volume 13. Elsevier Science.
- [18] Wang, X., Liu, Y., Cui, X., Xiao, J., Lin, G., Chen, Y., Yang, H., & Chen, H. (2020). Production of furfural and levoglucosan from typical agricultural wastes via pyrolysis coupled with hydrothermal conversion: Influence of temperature and raw materials. *Waste Manag.*, 114, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.06.045>
- [19] Krzelj, V., Ferreira Liberal, J., Papaioannou, M., van der Schaaf, J., & Neira d'Angelo, M. F. (2020). Kinetic model of xylose dehydration for a wide range of sulfuric acid concentrations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59(26), 11991–12003. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01197>
- [20] Sankar, M., Dimitratos, N., Miedziak, P. J., Wells, P. P., Kiely, C. J., & Hutchings, G. J. (2012). Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future. *Chem. Soc. Rev.*, 41(24), 8099–8139. <https://doi.org/10.1039/c2cs35296f>
- [21] Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., & López Granados, M. (2016). Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy Environ. Sci.*, 9(4), 1144–1189. <https://doi.org/10.1039/c5ee02666k>
- [22] Jaswal, A., Singh, P. P., & Mondal, T. (2022). Furfural – a versatile, biomass-derived platform chemical for the production of renewable chemicals. *Green Chem., An International Journal and Green Chemistry Resource: GC*, 24(2), 510–551. <https://doi.org/10.1039/d1gc03278j>
- [23] Chen, S., Wojcieszak, R., Dumeignil, F., Marceau, E., & Royer, S. (2018). How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Chem. Rev.*, 118(22), 11023–11117. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00134>
- [24] Douthwaite, M., Huang, X., Iqbal, S., Miedziak, P. J., Brett, G. L., Kondrat, S. A., Edwards, J. K., Sankar, M., Knight, D. W., Bethell, D., & Hutchings, G. J. (2017). The controlled catalytic oxidation of furfural to furoic acid using AuPd/Mg(OH)<sub>2</sub>. *Catal. Sci. Technol.*, 7(22), 5284–5293. <https://doi.org/10.1039/c7cy01025g>
- [25] Srinivasa Rao, B., Krishna Kumari, P., Koley, P., Tardio, J., & Lingaiah, N. (2019). One pot selective conversion of furfural to  $\gamma$ -valerolactone over zirconia containing heteropoly tungstate supported on  $\beta$ -zeolite catalyst. *Mol. Catal.*, 466, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.024>
- [26] Santander, P., Bravo, L., Pecchi, G., & Karelavic, A. (2020). The consequences of support identity on the oxidative conversion of furfural to maleic anhydride on vanadia catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, 595(117513), 117513. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117513>
- [27] Zhang, X., Xu, S., Li, Q., Zhou, G., & Xia, H. (2021). Recent advances in the conversion of furfural into bio-chemicals through chemo- and bio-catalysis. *RSC Adv.*, 11(43), 27042–27058. <https://doi.org/10.1039/d1ra04633k>
- [28] Toledo, F., Ghampson, I. T., Sepúlveda, C., García, R., Fierro, J. L. G., Videla, A., Serpell, R., & Escalona, N. (2019). Effect of Re content and support in the liquid phase conversion of furfural to furfuryl alcohol and 2-methyl furan over ReO<sub>x</sub> catalysts. *Fuel*, 242, 532–544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.090>
- [29] Sitthisa, S., & Resasco, D. E. (2011). Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: A comparative study of Cu, Pd and Ni. *Catal. Letters*, 141(6), 784–791. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0581-7>

- [30] Sitthisa, S., Sooknoi, T., Ma, Y., Balbuena, P. B., & Resasco, D. E. (2011). Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Catal.*, 277(1), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.10.005>
- [31] Šivec, R., Huš, M., Likozar, B., & Grilc, M. (2022). Furfural hydrogenation over Cu, Ni, Pd, Pt, Re, Rh and Ru catalysts: Ab initio modelling of adsorption, desorption and reaction micro-kinetics. *Chem. Eng. J.*, (Lausanne, Switzerland: 1996), 436(135070), 135070. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135070>
- [32] Zibouche N, Volonakis G, & Giustino F (2018) Graphene oxide/perovskite interfaces for photovoltaics. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces*, 122:16715–16726. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03230>
- [33] Zhu J, Li H, Zhong L, Xiao P, Xu X, Yang X, Zhao Z, Li J (2014) Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catal.*, 4: 2917–2940. <https://doi.org/10.1021/cs500606g>
- [34] Seiyama, T. (1992). Total oxidation of hydrocarbons on perovskite oxides. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 34(4), 281–300. <https://doi.org/10.1080/01614949208016313>
- [35] J. Delgado, Síntesis y Caracterización de Perovskitas de LaTi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (M=Fe, Cu, Mn) y Evaluación de sus Propiedades Catalíticas en las Reacciones de Oxidación de Metil Naranja y Fenol en Medio Acuoso Diluido, Trabajo de Grado, Universidad de Nariño, Colombia, (2007).
- [36] Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nat. Photonics*, 8(7), 506–514. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>
- [37] Alami, D. (2013). Environmental applications of rare-earth manganites as catalysts: A comparative study. *Environ. Eng. Res.*, 18(4), 211–219. <https://doi.org/10.4491/eer.2013.18.4.211>
- [38] Rezlescu, N., Rezlescu, E., Popa, P. D., Doroftei, C., & Ignat, M. (2014). Characterization and catalytic properties of some perovskites. *Compos. B Eng.*, 60, 515–522. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.01.006>
- [39] Dinamarca, R., Sepúlveda, C., Delgado, E. J., Peña, O., Fierro, J. L. G., & Pecchi, G. (2016). Electronic properties and catalytic performance for DME combustion of lanthanum manganites with partial B-site substitution. *J. Catal.*, 338, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.011>
- [40] Shellaiah, M., & Sun, K. W. (2020). Review on sensing applications of perovskite nanomaterials. *Chemosensors*, 8(3), 55. <https://doi.org/10.3390/chemosensors8030055>
- [41] Goldschmidt, V. M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Sci. Nat.*, 14(21), 477–485. <https://doi.org/10.1007/bf01507527>
- [42] Mangalam, J. (2022). Versatile Perovskite and its various applications. *Mater. Lett.*, 131699, 131699. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131699>
- [43] Tejuca, L. G., Fierro, J. L. G., & Tascón, J. M. D. (1989). Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. En *Advances in Catalysis* (pp. 237–328). Elsevier.
- [44] Kharton, V. V., Yaremchenko, A. A., Valente, A. A., Sobyenin, V. A., Belyaev, V. D., Semin, G. L., Veniaminov, S. A., Tsipis, E. V., Shaula, A. L., Frade, J. R., & Rocha, J. (2005). Methane oxidation over Fe-, Co-, Ni- and V-containing mixed conductors. *Solid State Ion.*, 176(7–8), 781–791. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.10.019>
- [45] Barbero, B. P., Gamboa, J. A., & Cadús, L. E. (2006). Synthesis and characterisation of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. *Appl. Catal. B*, 65(1–2), 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.11.018>

- [46] Escalona, N., Aranzuez, W., Leiva, K., Martínez, N., & Pecchi, G. (2014). Ni nanoparticles prepared from Ce substituted  $\text{LaNiO}_3$  for the guaiacol conversion. *Appl. Catal. A Gen.*, 481, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.037>
- [47] Foo, G. S., Polo-Garzon, F., Fung, V., Jiang, D.-E., Overbury, S. H., & Wu, Z. (2017). Acid–base reactivity of perovskite catalysts probed via conversion of 2-propanol over titanates and zirconates. *ACS Catal.*, 7(7), 4423–4434. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00783>
- [48] Salinas, D. A., Marchena, C. L., Pierella, L. B., & Pecchi, G. (2017). Catalytic oxidation of 2-(methylthio)-benzothiazole on alkaline earth titanates,  $\text{ATiO}_3$  (A = Ca, Sr, Ba). *Mol. Catal.*, 438, 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.05.019>
- [49] Leal Marchena, C., Pecchi, G. A., & Pierella, L. B. (2019). Selective styrene oxidation on alkaline tantalates  $\text{ATaO}_3$  (A = Li, Na, K) as heterogeneous catalysts. *Catal. Commun.*, 119, 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.10.016>
- [50] Sayad, N., Saadi, A., Nemouchi, S., Taibi-Benziada, A., & Rabia, C. (2010). Hydrogenation/Hydrogenolysis of benzaldehyde over  $\text{CaTiO}_3$  based catalysts. En Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts - Proceedings of the 10th International Symposium, Louvain-la-Neuve, Belgium, July 11-15, 2010 (pp. 377–380). Elsevier.
- [51] Noble, R. D., & Terry, P. A. (2004). Adsorption. En Principles of Chemical Separations with Environmental Applications (pp. 182–213). Cambridge University Press.
- [52] Ameri, A., Tamjidi, S., Dehghankhalili, F., Farhadi, A., & Saati, M. A. (2020). Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Environ. Technol. Rev.*, 9(1), 85–110. <https://doi.org/10.1080/21622515.2020.1831619>
- [53] Banerjee, A., & Mushrif, S. H. (2017). Reaction pathways for the deoxygenation of biomass-pyrolysis-derived bio-oil on Ru: A DFT study using furfural as a model compound. *ChemCatChem*, 9(14), 2828–2838. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700036>
- [54] Sitthisa, S., An, W., & Resasco, D. E. (2011). Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported NiFe bimetallic catalysts. *J. Catal.*, 284(1), 90–101. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.005>
- [55] Kojčinović, A., Kovačič, Ž., Huš, M., Likozar, B., & Grilc, M. (2021). Furfural hydrogenation, hydrodeoxygenation and etherification over  $\text{MoO}_2$  and  $\text{MoO}_3$ : A combined experimental and theoretical study. *Appl. Surf. Sci.*, 543(148836), 148836. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148836>
- [56] Schiesser, E. C., Blanco, E., Dongil, A. B., Zarate, X., Saavedra-Torres, M., Schott, E., Canales, R. I., & Escalona, N. (2021). Insights into hydrodeoxygenation of furfural and guaiacol mixture: Experimental and theoretical studies. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces*, 125(14), 7647–7657. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11415>
- [57] Lizana, I., Colmenares-Zerpa, J., Pecchi, G., Chimentão, R. J., & Delgado, E. J. (2021). Conversion of glycerol to hydroxyacetone over  $\text{SrTiO}_3$ -type perovskite: A DFT study. *J. King Saud Univ. Sci.*, 33(8), 101597. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101597>
- [58] G. Bernales, Propiedades ácido-base de  $\text{SrTiO}_3$  y su efecto sobre la adsorción de dioles derivados de la biomasa, Trabajo de Grado, Universidad de Concepción, Chile (2022).
- [59] Wang, Z., Zhang, H., Ren, J., Lin, X., Han, T., Liu, J., & Li, J. (2021). Predicting adsorption ability of adsorbents at arbitrary sites for pollutants using deep transfer learning. *Npj Comput. Mater.*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00494-9>

- [60] Li, Y., Niu, S., Wang, J., Zhou, W., Wang, Y., Han, K., & Lu, C. (2022). Mesoporous SrTiO<sub>3</sub> perovskite as a heterogeneous catalyst for biodiesel production: Experimental and DFT studies. *Renew. Energy*, 184, 164–175. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.11.078>
- [61] Carlotto, S. (2020). The role of the dopant and structural defects on the water absorption and on the H<sub>2</sub> formation in the Al, Co and Cu doped SrTiO<sub>3</sub> perovskite steps. *Appl. Surf. Sci.*, 527(146850), 146850. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146850>
- [62] Ferri, D. (1998). NO reduction by H<sub>2</sub> over perovskite-like mixed oxides. *Appl. Catal. B*, 16(4), 339–345. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(97\)00090-8](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(97)00090-8)
- [63] Nguyen-Huy, C., Lee, J., Seo, J. H., Yang, E., Lee, J., Choi, K., Lee, H., Kim, J. H., Lee, M. S., Joo, S. H., Kwak, J. H., Lee, J. H., & An, K. (2019). Structure-dependent catalytic properties of mesoporous cobalt oxides in furfural hydrogenation. *Appl. Catal. A Gen.*, 583(117125), 117125. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117125>
- [64] de Souza, M. A. F., Souza, A. G., Candeia, R. A., Melo, D. M. A., Soledade, L. E. B., Santos, M. R. C., Santos, I. M. G., Lima, S. J. G., & Longo, E. (2005). Synthesis and characterization of SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 79(2), 411–414. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0075-1>
- [65] Carlotto, S., Natile, M. M., Glisenti, A., & Vittadini, A. (2015). Adsorption of small molecules at the cobalt-doped SrTiO<sub>3</sub>(001) surface: A first-principles investigation. *Surf. Sci.*, 633, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.11.025>
- [66] Carlotto, S., Glisenti, A., Vittadini, A., & Casarin, M. (2020). Adsorption and reactivity of CO at a stepped SrTiO<sub>3</sub>(100) surface in the presence of Cu impurities. *Appl. Surf. Sci.*, 521(146450), 146450. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146450>
- [67] Coletta, V. C., Gonçalves, R. V., Bernardi, M. I. B., Hanaor, D. A. H., Assadi, M. H. N., Marcos, F. C. F., Nogueira, F. G. E., Assaf, E. M., & Mastelaro, V. R. (2021). Cu-modified SrTiO<sub>3</sub> perovskites toward enhanced water–gas shift catalysis: A combined experimental and computational study. *ACS Appl. Energy Mater.*, 4(1), 452–461. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02371>
- [68] Dell'Angelo, D. (2022). Computational chemistry and the study and design of catalysts. In *Green Chemistry and Computational Chemistry* (pp. 299–332). Elsevier.
- [69] Jensen, F. (2006). Introduction to computational chemistry (2a ed.). Wiley-Blackwell.
- [70] Schrödinger, E. (1926). *Ann. Phys.*, 384(4), 361–376. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>
- [71] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). *Ann. Phys.*, 389(20), 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [72] Hammes-Schiffer, S., & Andersen, H. C. (1994). A new formulation of the Hartree–Fock–Roothaan method for electronic structure calculations on crystals. *J. Chem. Phys.*, 101(1), 375–393. <https://doi.org/10.1063/1.468145>
- [73] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>
- [74] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>
- [75] Sakurai, J. J. (1993). *Modern Quantum Mechanics*, Revised Edition. Pearson
- [76] Szabo, A., & Ostlund, N. S. (2012). *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications.
- [77] Misra, P. K. (2012). Metallic Nanoclusters. In *Physics of Condensed Matter* (pp. 527–566). Elsevier.

- [78] Lewin, M., Lieb, E. H., & Seiringer, R. (2020). The local density approximation in density functional theory. *Pure Appl. Analysis*, 2(1), 35–73. <https://doi.org/10.2140/paa.2020.2.35>
- [79] Koch. (2001). A chemist's guide to density functional theory. Wiley Vch.
- [80] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A Gen. Phys.*, 38(6), 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/physreva.38.3098>
- [81] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [82] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., & Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.*, 98(45), 11623–11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>
- [83] Heyd, J., Scuseria, G. E., & Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.*, 118(18), 8207–8215. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>
- [84] Nazarian, D., Ganesh, P., & Sholl, D. S. (2015). Benchmarking density functional theory predictions of framework structures and properties in a chemically diverse test set of metal–organic frameworks. *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, 3(44), 22432–22440. <https://doi.org/10.1039/c5ta03864b>
- [85] Piskunov, S., Heifets, E., Eglitis, R. I., & Borstel, G. (2004). Bulk properties and electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> perovskites: an ab initio HF/DFT study. *Comput. Mater. Sci.*, 29(2), 165–178. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2003.08.036>
- [86] <https://manual.q-chem.com/5.2/Ch5.S3.SS4.html>
- [87] Crespo-Otero, R., Montero, L. A., Rosquete, G., Padrón-García, J. A., & González-Jonte, R. H. (2004). Theoretical model of internal rotation in monosubstituted derivatives of furfural: Substitution and Conformational Properties of Furfural. *J. Comput. Chem.*, 25(3), 429–438. <https://doi.org/10.1002/jcc.10393>
- [88] Little, T. S., Qiu, J., & Durig, J. R. (1989). Asymmetric torsional potential function and conformational analysis of furfural by far infrared and Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta A*, 45(8), 789–794. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(89\)80215-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80215-6)
- [89] Rivelino, R., Canuto, S., & Coutinho, K. (2004). Conformational stability of furfural in aqueous solution: the role of hydrogen bonding. *Braz. J. Phys.*, 34(1), 84–89. <https://doi.org/10.1590/s0103-97332004000100012>
- [90] Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

- [91] Ditchfield, R., Hehre, W. J., & Pople, J. A. (1971). Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, 54(2), 724–728. <https://doi.org/10.1063/1.1674902>
- [92] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 132(15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- [93] Liu, B., Cheng, L., Curtiss, L., & Greeley, J. (2014). Effects of van der Waals density functional corrections on trends in furfural adsorption and hydrogenation on close-packed transition metal surfaces. *Surf. Sci.*, 622, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.12.001>
- [94] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
- [95] Salustro, S., Ferrari, A. M., Orlando, R., & Dovesi, R. (2017). Comparison between cluster and supercell approaches: the case of defects in diamond. *Theor. Chem. Acc.*, 136(4). <https://doi.org/10.1007/s00214-017-2071-5>
- [96] Seel, M. (1988). Atomic clusters and cluster models in solid state physics. *Int. J. Quantum Chem.*, 34(S22), 265–274. <https://doi.org/10.1002/qua.560340831>
- [97] Andreev, A. S., Kuznetsov, V. N., & Chizhov, Y. V. (2013). DFT model cluster studies of O<sub>2</sub> adsorption on hydrogenated titania sub-nanoparticles. *J. Mol. Model.*, 19(11), 5063–5073. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-2000-z>
- [98] Belsky, A., Hellenbrandt, M., Karen, V. L., & Luksch, P. (2002). New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design. *Acta Crystallogr. B, Structural Science*, 58(Pt 3 Pt 1), 364–369. <https://doi.org/10.1107/s0108768102006948>
- [99] Fujimoto, K., Ishiduka, Y., & Yamaguchi, Y. (2016). In-situ observation of nitrogen monoxide adsorption on perovskite-type MTiO<sub>3</sub> (M = Sr, Ba). *J. Ceram. Soc. Japan*, 124(5), 579–583. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15281>
- [100] Longo, V. M., de Figueiredo, A. T., de Lázaro, S., Gurgel, M. F., Costa, M. G. S., Paiva-Santos, C. O., Varela, J. A., Longo, E., Mastelaro, V. R., DE Vicente, F. S., Hernandez, A. C., & Franco, R. W. A. (2008). Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO<sub>3</sub>: An experimental and theoretical approach. *J. Appl. Phys.*, 104(2), 023515. <https://doi.org/10.1063/1.2956741>
- [101] Bao, Z., Fung, V., Polo-Garzon, F., Hood, Z. D., Cao, S., Chi, M., Bai, L., Jiang, D.-E., & Wu, Z. (2020). The interplay between surface facet and reconstruction on isopropanol conversion over SrTiO<sub>3</sub> nanocrystals. *J. Catal.*, 384, 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.02.014>

- [102] Rath, R. (1972). Cristalografía. Paraninfo.
- [103] Kaswan J, Thakur VN, Singh S, Kushwaha P, Maurya KK, Kumar A, & Shukla AK (2021) High temperature impedance spectroscopy study of  $\text{KTaO}_3(001)$  single crystal. *J Alloys Compd.*, 863:158317. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158317>
- [104] Bornand V, Chateigner D, Papet P, & Philippot E (1998) Heteroepitaxial growth of  $\text{LiTaO}_3$  thin films by pyrosol process. *Integr. Ferroelectr.*, 19:1–10 <https://doi.org/10.1080/10584589808012692>
- [105] Herlihy, D. M., Waagele, M. M., Chen, X., Pemmaraju, C. D., Prendergast, D., & Cuk, T. (2016). Detecting the oxyl radical of photocatalytic water oxidation at an n- $\text{SrTiO}_3$ /aqueous interface through its subsurface vibration. *Nat. Chem.*, 8(6), 549–555. <https://doi.org/10.1038/nchem.2497>
- [106] Chen, B. W. J., Xu, L., & Mavrikakis, M. (2021). Computational methods in heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.*, 121(2), 1007–1048. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01060>
- [107] Persson, P., & Lundqvist, M. J. (2005). Calculated structural and electronic interactions of the ruthenium dye  $\text{N}_3$  with a titanium dioxide nanocrystal. *J. Phys. Chem. B*, 109(24), 11918–11924. <https://doi.org/10.1021/jp050513y>
- [108] Polo-Garzon, F., Yang, S.-Z., Fung, V., Foo, G. S., Bickel, E. E., Chisholm, M. F., Jiang, D.-E., & Wu, Z. (2017). Controlling reaction selectivity through the surface termination of perovskite catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 56(33), 9820–9824. <https://doi.org/10.1002/anie.201704656>
- [109] Sun, L., Zhao, Y., Gao, Z., Yue, X., Gao, S., Gao, W., Cheng, X., Shang, N., & Wang, C. (2022). Highly dispersed CoFe catalyst for selective hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol. *Energy Technol.*, 10(2), 2100716. <https://doi.org/10.1002/ente.202100716>
- [110] Rizwan, M., Ali, A., Usman, Z., Khalid, N. R., Jin, H. B., & Cao, C. B. (2019). Structural, electronic and optical properties of copper-doped  $\text{SrTiO}_3$  perovskite: A DFT study. *Physica B Condens. Matter*, 552, 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.022>
- [111] Ichihara, F., Murata, Y., Ono, H., Choo, C.-K., & Tanaka, K. (2017). Characterization of  $\text{SrTiO}_3$  target doped with Co ions, and their thin films prepared by pulsed laser ablation (PLA) in water for visible light response. *Appl. Surf. Sci.*, 419, 126–137. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.130>
- [112] Padilla-Campos, L., Diaz-Droguett, D. E., Lavín, R., & Fuentes, S. (2015). Synthesis and structural analysis of Co-doped  $\text{BaTiO}_3$ . *J. Mol. Struct.*, 1099, 502–509. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.07.012>
- [113] Natile, M. M., Carlotto, S., Bizzotto, G., Vittadini, A., & Glisenti, A. (2018). Small copper clusters supported on  $\text{SrTiO}_3$ : An experimental and theoretical study: Small copper clusters supported on  $\text{SrTiO}_3$ : An experimental and theoretical study. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018(34), 3829–3834. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800502>
- [114] Carlotto, S., Natile, M. M., Glisenti, A., & Vittadini, A. (2013). Electronic structure of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  (M=Co, Ni, Cu) perovskite-type doped-titanate crystals by DFT and DFT+U calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 588, 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.10.020>
- [115] Wang, C., Qiu, H., Inoue, T., & Yao, Q. (2014). Band gap engineering of  $\text{SrTiO}_3$  for water splitting under visible light irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(24), 12507–12514. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.059>
- [116] Seguel, J., Leal, E., Zarate, X., Saavedra-Torres, M., Schott, E., Díaz de León, J. N., Blanco, E., Escalona, N., Pecchi, G., & Sepúlveda, C. (2021). Conversion of levulinic acid over

- Ag substituted  $\text{LaCoO}_3$  perovskite. *Fuel*, 301(121071), 121071.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121071>
- [117] Ricca, C., Labat, F., Zavala, C., Russo, N., Adamo, C., Merino, G., & Sicilia, E. (2018). B,N-Codoped graphene as catalyst for the oxygen reduction reaction: Insights from periodic and cluster DFT calculations. *J. Comput. Chem.*, 39(11), 637–647.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.25148>
- [118] Carlotto, S., Cojocariu, I., Feyer, V., Floreano, L., & Casarin, M. (2022). The magnetic behaviour of CoTPP supported on coinage metal surfaces in the presence of small molecules: A molecular cluster study of the surface trans-effect. *Nanomaterials*, 12(2), 218.  
<https://doi.org/10.3390/nano12020218>
- [119] Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.*, 82(1), 270–283.  
<https://doi.org/10.1063/1.448799>
- [120] Glendening, E. D., Landis, C. R., & Weinhold, F. (2013). NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program. *J. Comput. Chem.*, 34(16), 1429–1437.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.23266>
- [121] Haghgoo, S., & Nekoei, A.-R. (2021). Metal oxide adsorption on fullerene C60 and its potential for adsorption of pollutant gases; density functional theory studies. *RSC Adv.*, 11(28), 17377–17390. <https://doi.org/10.1039/d1ra02251b>
- [122] Injongkol, Y., Maihom, T., Treesukul, P., Sirijaraensre, J., Boekfa, B., & Limtrakul, J. (2017). Theoretical study on the reaction mechanism of hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on Lewis acidic BEA zeolites: effects of defect structure and tetravalent metals substitution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(35), 24042–24048.  
<https://doi.org/10.1039/c7cp04229a>
- [123] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4), 1045–1097.  
<https://doi.org/10.1103/revmodphys.64.1045>
- [124] Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B Condens. Matter.*, 43(3), 1993–2006.  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.43.1993>
- [125] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B Condens. Matter.*, 41(11), 7892–7895.  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.41.7892>
- [126] Asthagiri, A., & Sholl, D. S. (2005). DFT study of Pt adsorption on low index  $\text{SrTiO}_3$  surfaces:  $\text{SrTiO}_3(100)$ ,  $\text{SrTiO}_3(111)$  and  $\text{SrTiO}_3(110)$ . *Surf. Sci.*, 581(1), 66–87.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.02.033>
- [127] Ricca, C., Timrov, I., Cococcioni, M., Marzari, N., & Aschauer, U. (2020). Self-consistent DFT+U+V study of oxygen vacancies in  $\text{SrTiO}_3$ . *Phys. Rev. Research*, 2(2).  
<https://doi.org/10.1103/physrevresearch.2.023313>
- [128] Bylaska, E. J. (2017). Plane-wave DFT methods for chemistry. In *Annual Reports in Computational Chemistry* (pp. 185–228). Elsevier.
- [129] Sholl, D., & Steckel, J. A. (2009). *Density functional theory: A practical introduction*. Wiley-Blackwell.
- [130] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 30(9), 244–247. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>



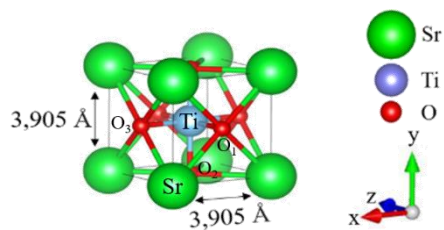
- [131] Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Delugas, P., DiStasio, R. A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., Fugallo, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Giustino, F., Gorni, T., Jia, J., Kawamura, M., Ko, H-Y., Kokalj, A., Küçükbenli, E., Lazzeri, M., Marsili, M., Marzari, N., Mauri, F., Nguyen, N.L., Nguyen, H-V., Otero-de-la-Roza, A., Paulatto, L., Poncé, S., Rocca, D., Sabatini, R., Santra, B., Schlipf, M., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Timrov, I., Thonhauser, T., Umari, P., Vast, N., Wu, X., Baroni, S. (2017) Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
- [132] Hoffman, R. (1988). Solids and surfaces: A chemist's view of bonding in extended structures. Wiley-VCH.
- [133] Liu, X., & Sohlberg, K. (2014). Theoretical calculations on layered perovskites: implications for photocatalysis. *Complex Metals*, 1(1), 138–138. <https://doi.org/10.1080/2164232x.2014.921386>
- [134] BIOVIA Materials Studio. <https://www.addlink.es/productos/materials-studio>
- [135] Kokalj, A. (1999). XCrySDen--a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *J. Mol. Graph. Model.*, 17(3–4), 176–179, 215–216. [https://doi.org/10.1016/s1093-3263\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/s1093-3263(99)00028-5)
- [136] Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/s0021889811038970>
- [137] Rojas, M., Zarate, X., Canales, R. I., Dongil, A. B., Pazo, C., Saavedra-Torres, M., & Escalona, N. (2021). Conversion of succinic acid over Ni and Co catalysts. *Catal. Today*, 367, 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.067>
- [138] Sterrer, M., & Freund, H.-J. (2014). Properties of oxide surfaces. En Surface and Interface Science (pp. 229–278). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [139] Tasker, P. W. (1979). The stability of ionic crystal surfaces. *J. Phys.*, 12(22), 4977–4984. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/22/036>
- [140] Bengtsson, L. (1999). Dipole correction for surface supercell calculations. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 59(19), 12301–12304. <https://doi.org/10.1103/physrevb.59.12301>
- [141] Neugebauer, J., & Scheffler, M. (1992). Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111). *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 46(24), 16067–16080. <https://doi.org/10.1103/physrevb.46.16067>
- [142] Mülliken, R. S. (1955). Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *J. Chem. Phys.*, 23(10), 1833–1840. <https://doi.org/10.1063/1.1740588>
- [143] Löwdin, P.-O. (1970). On the Nonorthogonality Problem. En Advances in Quantum Chemistry Volume 5 (pp. 185–199). Elsevier.
- [144] Clayden, J., Greeves, N., & Warren, S. (2012). Organic Chemistry (2a ed.). Oxford University Press.
- [145] Schultz, G., Fellegvári, I., Kolonits, M., Kiss, Á. I., Bélapete, & Bánki, J. (1978). Electron diffraction and infrared spectroscopic study of the molecular structure of furan-2-aldehyde and 2-furanmethanethiol. *J. Mol. Struct.*, 50(2), 325–343. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(78\)80092-1](https://doi.org/10.1016/0022-2860(78)80092-1)

- [146] Wan, F., Shi, H., Chen, W., Gu, Z., Du, L., Wang, P., Wang, J., & Huang, Y. (2017). Charge transfer effect on Raman and surface enhanced Raman spectroscopy of furfural molecules. *Nanomaterials*, 7(8), 210. <https://doi.org/10.3390/nano7080210>
- [147] Bourzi, H., Oukhrib, R., El Ibrahim, B., Abou Oualid, H., Abdellaoui, Y., Balkard, B., El Issami, S., Hilali, M., Bazzi, L., & Len, C. (2020). Furfural analogs as sustainable corrosion inhibitors—predictive efficiency using DFT and Monte Carlo simulations on the Cu(111), Fe(110), Al(111) and Sn(111) surfaces in acid media. *Sustainability*, 12(8), 3304. <https://doi.org/10.3390/su12083304>
- [148] Bain, A. D., & Hazendonk, P. (1997). Solvent effects on internal rotational barriers in furfural. NMR measurements and ab-initio molecular orbital methods using continuum models. *J. Phys. Chem. A*, 101(38), 7182–7188. <https://doi.org/10.1021/jp971520s>
- [149] Foo, G. S., Hood, Z. D., & Wu, Z. (2018). Shape effect undermined by surface reconstruction: Ethanol dehydrogenation over shape-controlled SrTiO<sub>3</sub> nanocrystals. *ACS Catal.*, 8(1), 555–565. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03341>
- [150] Wang, H., Song, Y., Xiong, J., Bi, J., Li, L., Yu, Y., Liang, S., & Wu, L. (2018). Highly selective oxidation of furfuryl alcohol over monolayer titanate nanosheet under visible light irradiation. *Appl. Catal. B*, 224, 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.069>
- [151] Reed, J. L. (2012). Hard and soft acids and bases: structure and process. *J. Phys. Chem. A*, 116(26), 7147–7153. <https://doi.org/10.1021/jp301812j>
- [152] Pearson, R. G. (1990). ChemInform abstract: Hard and soft acids and bases. The evolution of a chemical concept. *ChemInform*, 21(34). <https://doi.org/10.1002/chin.199034355>
- [153] Carlotto, S., Natile, M. M., Glisenti, A., & Vittadini, A. (2016). Adsorption of CO and formation of carbonates at steps of pure and Co-doped SrTiO<sub>3</sub> surfaces by DFT calculations. *Appl. Surf. Sci.*, 364, 522–527. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.194>
- [154] Huang, R., Fung, V., Zhang, Y., Mullins, D. R., Wu, Z., & Jiang, D.-E. (2018). Understanding methanol coupling on SrTiO<sub>3</sub> from first principles. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces*, 122(13), 7210–7216. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00273>
- [155] Polo-Garzon, F., & Wu, Z. (2018). Acid–base catalysis over perovskites: a review. *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, 6(7), 2877–2894. <https://doi.org/10.1039/c7ta10591f>
- [156] Guo, J., Watanabe, S., Janik, M. J., Ma, X., & Song, C. (2010). Density functional theory study on adsorption of thiophene on TiO<sub>2</sub> anatase (001) surfaces. *Catal. Today*, 149(1–2), 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.05.002>
- [157] Román-Leshkov, Y., & Davis, M. E. (2011). Activation of carbonyl-containing molecules with solid Lewis acids in aqueous media. *ACS Catal.*, 1(11), 1566–1580. <https://doi.org/10.1021/cs200411d>
- [158] Zheng, Y., Zhang, R., Zhang, L., Gu, Q., & Qiao, Z.-A. (2021). A resol-assisted cationic coordinative co-assembly approach to mesoporous ABO<sub>3</sub> perovskite oxides with rich oxygen vacancy for enhanced hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 60(9), 4774–4781. <https://doi.org/10.1002/anie.202012416>
- [159] Li, M., Collado, L., Cárdenas-Lizana, F., & Keane, M. A. (2018). Role of support oxygen vacancies in the gas phase hydrogenation of furfural over gold. *Catal. Letters*, 148(1), 90–96. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2228-9>
- [160] Xiao, P., Zhu, J., Zhao, D., Zhao, Z., Zaera, F., & Zhu, Y. (2019). Porous LaFeO<sub>3</sub> prepared by an in situ carbon templating method for catalytic transfer hydrogenation reactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11(17), 15517–15527. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00506>

- [161] <http://www.gnm.cl/uploads/Cursos/tutchihuac3.pdf>
- [162] Mahmoodi, T. (2015). A DFT Study on (001) Thin Slabs of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>. *Acta Phys. Pol. A.*, 127(6), 1616–1620. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.127.1616>
- [163] Wei, W., Dai, Y., Jin, H., & Huang, B. (2009). Density functional characterization of the electronic structure and optical properties of Cr-doped SrTiO<sub>3</sub>. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 42(5), 055401. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055401>
- [164] Zhao, Z., Goncalves, R. V., Barman, S. K., Willard, E. J., Byle, E., Perry, R., Wu, Z., Huda, M. N., Moulé, A. J., & Osterloh, F. E. (2019). Electronic structure basis for enhanced overall water splitting photocatalysis with aluminum doped SrTiO<sub>3</sub> in natural sunlight. *Energy Environ. Sci.*, 12(4), 1385–1395. <https://doi.org/10.1039/c9ee00310j>
- [165] Sousa, S. F., Fernandes, P. A., & Ramos, M. J. (2007). General performance of density functionals. *J. Phys. Chem. A*, 111(42), 10439–10452. <https://doi.org/10.1021/jp0734474>
- [166] Petrantoni, M., Hemeryck, A., Ducéré, J.-M., Estève, A., Rossi, C., Djafari Rouhani, M., Estève, D., & Landa, G. (2010). Periodic boundary versus quantum cluster approaches in the simulation of a nanoenergetic metallic model-system: Ni/Al(111) surface reactions. *J. Phys. Chem. Solids*, 71(2), 130–133. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.08.010>
- [167] Mabate, T. P., Meijboom, R., & Bingwa, N. (2022). The inorganic perovskite-catalyzed transfer hydrogenation of cinnamaldehyde using glycerol as a hydrogen donor. *Catalysts*, 12(2), 241. <https://doi.org/10.3390/catal12020241>
- [168] Zhang, J., Dong, K., Luo, W., & Guan, H. (2018). Selective transfer hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol on Zr-containing catalysts using lower alcohols as hydrogen donors. *ACS Omega*, 3(6), 6206–6216. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00138>
- [169] Housecroft, C.E., & Sharpe, A. G. (2006). *Química Inorgánica*. Pearson Educación.
- [170] Baek, J.-Y., Duy, L. T., Lee, S. Y., & Seo, H. (2020). Aluminum doping for optimization of ultrathin and high-k dielectric layer based on SrTiO<sub>3</sub>. *J. Mater. Sci. Technol.*, 42, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.12.006>
- [171] Rezaei Shadegan, H., Maghsoodi, S., Ghanavati, B., Shahbazi Kootenaei, A., & Azimi, A. (2020). Catalytic combustion of methane over La<sub>2</sub>BCoO<sub>6</sub> perovskites containing Ni, Cu and Fe: impact of B-sites on oxygen species and catalytic activity. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 131(2), 737–752. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01871-z>
- [172] Cui, X., Yang, H., Zhang, J., Wu, T., Zhao, P., & Guo, Q. (2021). Characterization and performance of Ca-substituted La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> perovskite for efficient catalytic oxidation of toluene. *Catal. Letters*, 151(11), 3323–3333. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03566-z>

## 8. ANEXOS

### Anexo A



**Tabla A1.** Posiciones de los átomos en la celda unitaria de SrTiO<sub>3</sub>.

Átomo	Posición atómica
Sr	(0,0,0)
Ti	(0.5, 0.5, 0.5)
O <sub>1</sub>	(0.0, 0.5, 0.5)
O <sub>2</sub>	(0.5, 0.0, 0.5)
O <sub>3</sub>	(0.5, 0.5, 0.0)

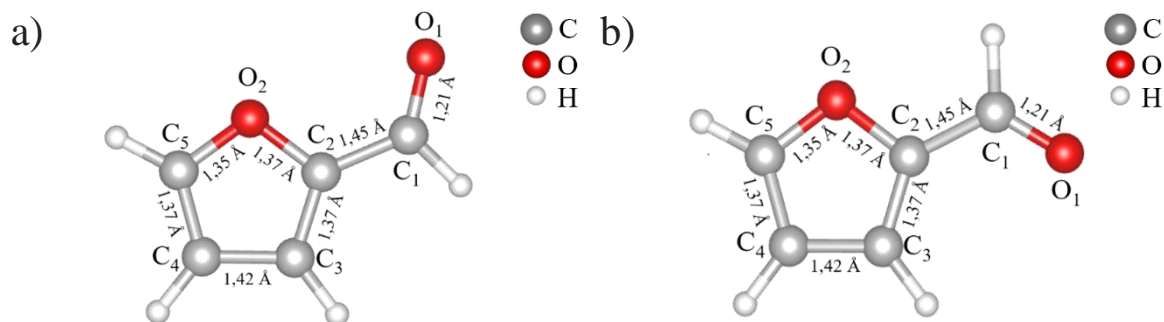


## Anexo B

**Tabla B1.** Energías relativas (eV) del análisis conformacional del furfural, con el barrido de energía realizado a partir de la estructura del OO-*cis* furfural.

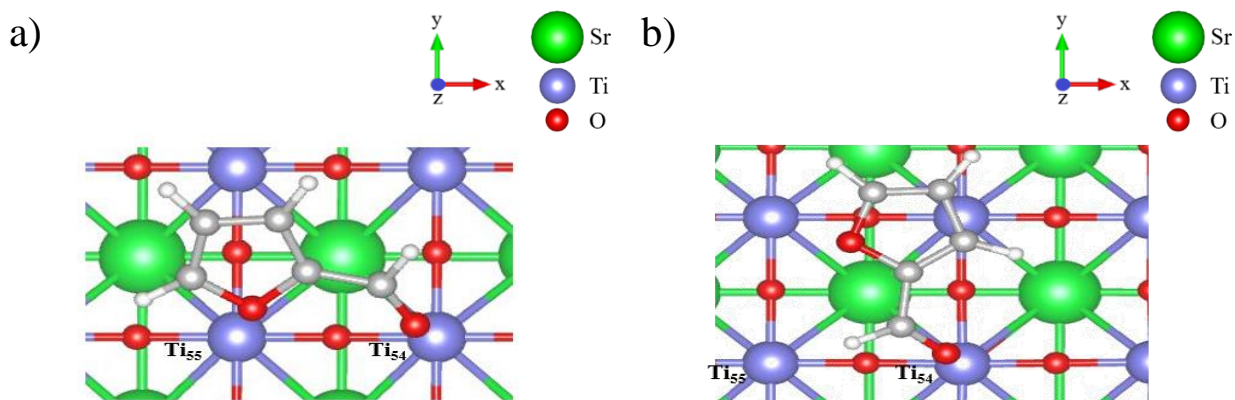
Ángulo diedro $\alpha$ (°)	Energía relativa (eV)	Ángulo diedro $\alpha$ (°)	Energía relativa (eV)
0	0,03	180	0,00
10	0,04	190	0,01
20	0,08	200	0,05
30	0,14	210	0,10
40	0,22	220	0,18
50	0,31	230	0,26
60	0,40	240	0,35
70	0,47	250	0,44
80	0,52	260	0,50
90	0,53	270	0,53
100	0,50	280	0,52
110	0,44	290	0,47
120	0,35	300	0,40
130	0,26	310	0,31
140	0,18	320	0,22
150	0,10	330	0,14
160	0,05	340	0,08
170	0,01	350	0,05
180	0,00	360	0,03

## Anexo C

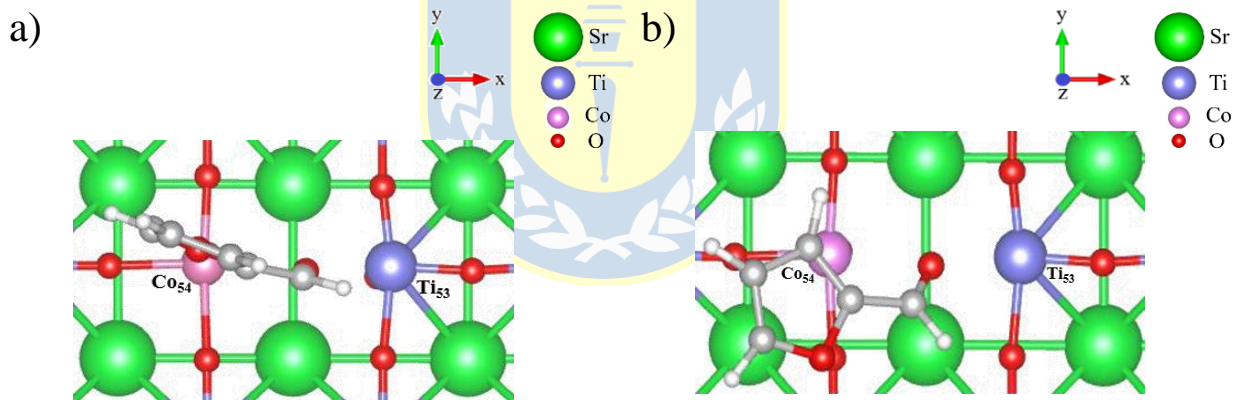


**Figura C1.** Distancias de enlace de los conformeros a) OO-*cis* furfural, b) OO-*trans* furfural (Elaboración propia).

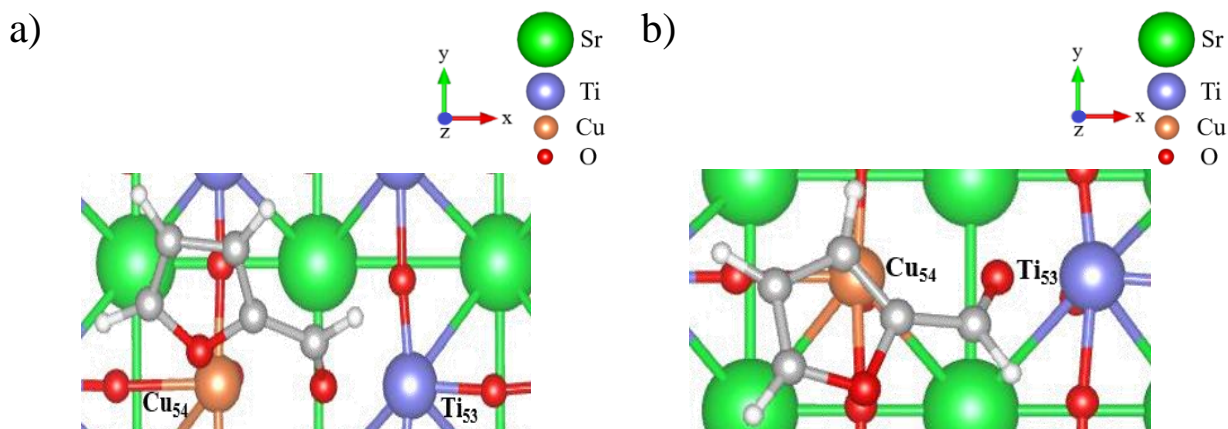
## Anexo D



**Figura D1.** Vista superior de las estructuras del **a)** OO-*cis* furfural y **b)** OO-*trans* furfural adsorbidas sobre el clúster de SrTiO<sub>3</sub>. Plano xy. (Elaboración propia).

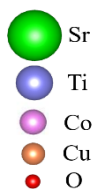


**Figura D2.** Vista superior de las estructuras del **a)** OO-*cis* furfural y **b)** OO-*trans* furfural adsorbidas sobre el clúster de SrCo<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. Plano xy. (Elaboración propia).



**Figura D3.** Vista superior de las estructuras del **a)** OO-*cis* furfural y **b)** OO-*trans* furfural adsorbidas sobre el clúster de SrCu<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. Plano xy. (Elaboración propia).

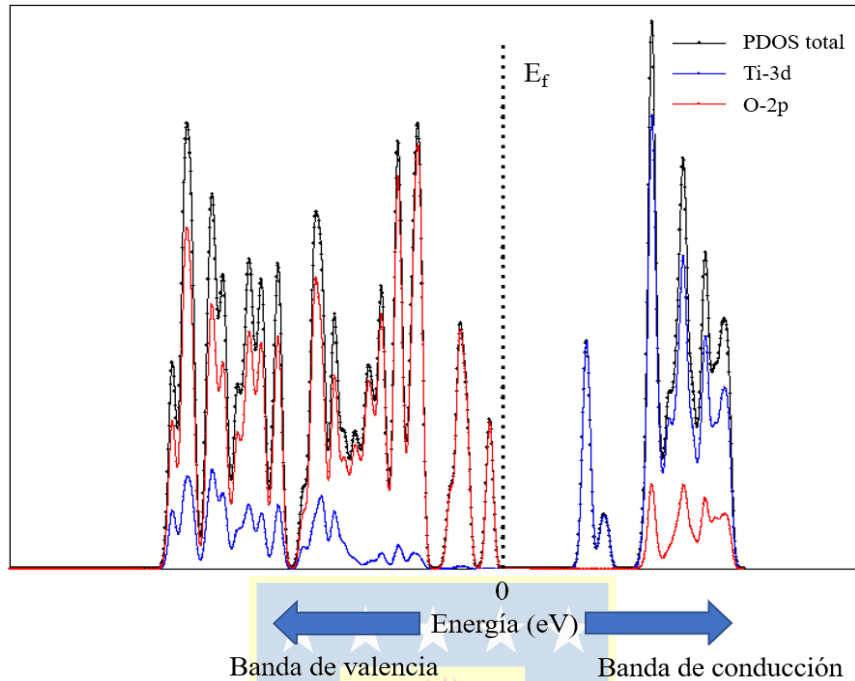
### Anexo E



**Tabla E1.** Radios de los átomos y sus correspondientes iones que forman parte de las estructuras tipo perovskitas de SrTiO<sub>3</sub> y parcialmente sustituidas SrM<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (M: Co, Cu) [169].

Átomo	Radio atómico (pm)	Ion	Radio iónico (pm)
Sr	215	Sr <sup>2+</sup>	126
Ti	147	Ti <sup>4+</sup>	61
Co	125	Co <sup>2+</sup>	65
Cu	128	Cu <sup>2+</sup>	73
O	73	O <sup>2-</sup>	140

## Anexo F



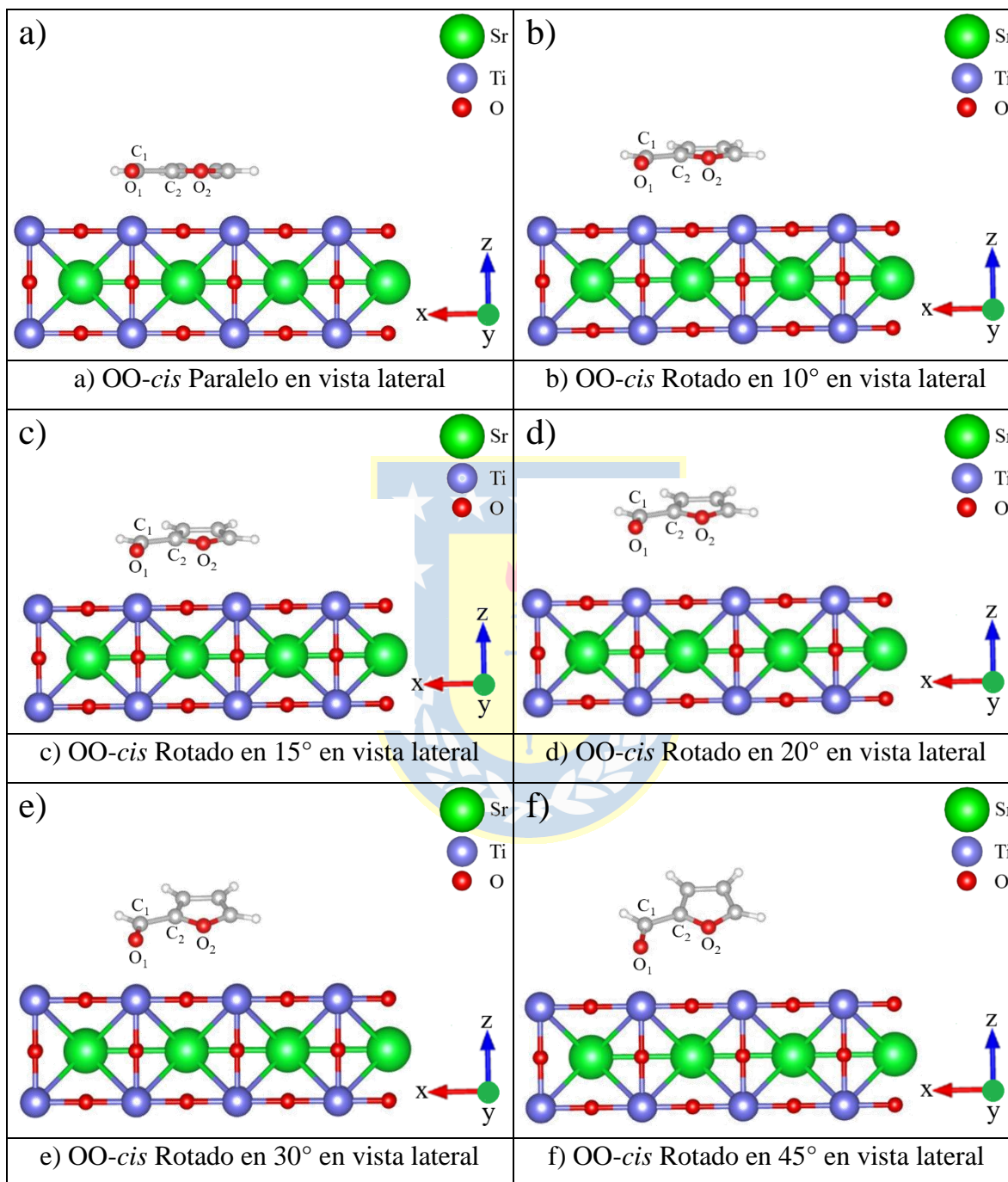
**Figura F1.** Densidad de estados parciales (PDOS) para la supercelda  $4 \times 3 \times 1$   
(Elaboración propia).

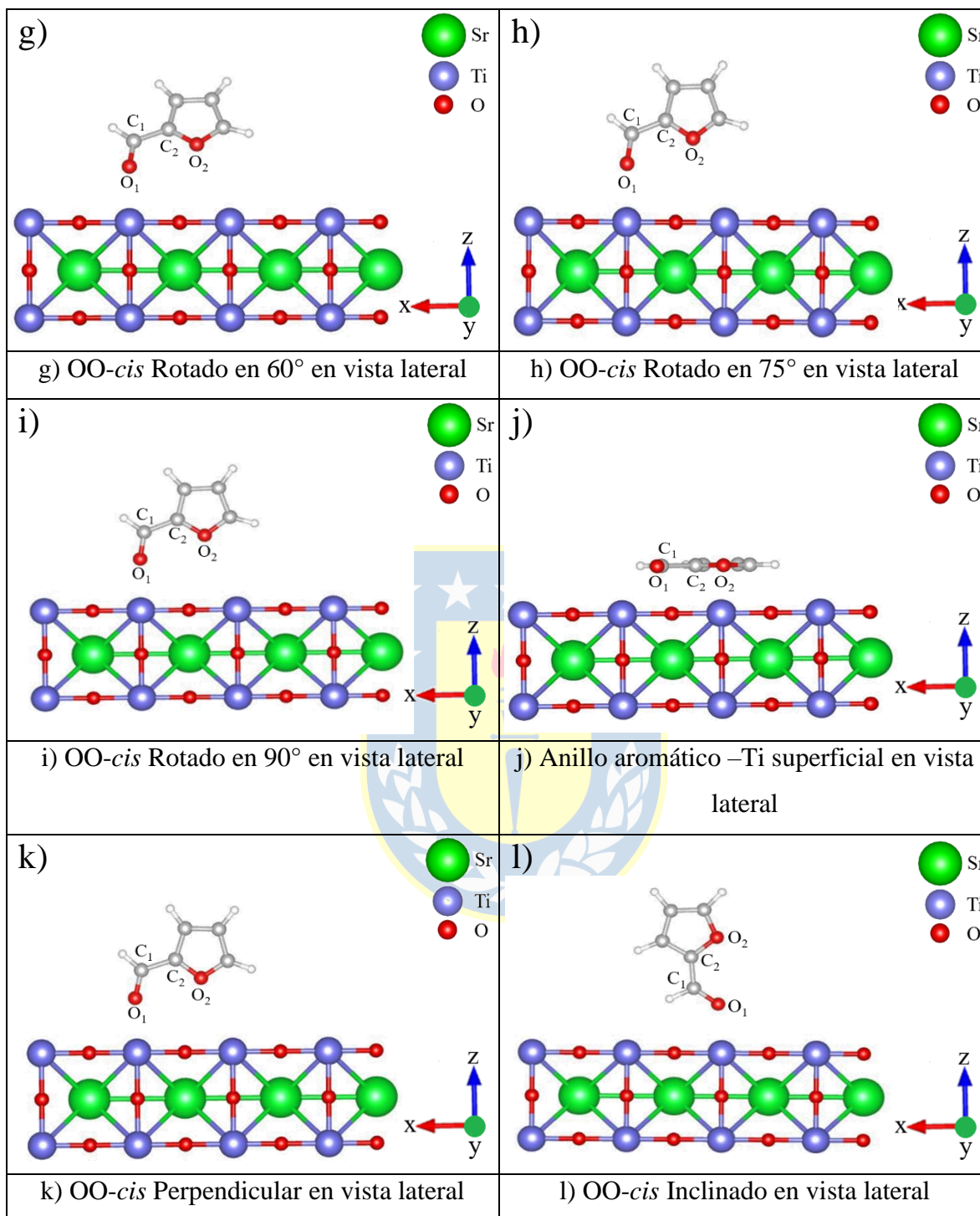
En la Figura F1 se presenta la densidad de estados parciales proyectada por átomo (PDOS), para el modelo de *slab* de  $\text{SrTiO}_3$  utilizado para esta investigación (Figura 45). De acuerdo a este perfil, se observa una contribución predominante a la banda de conducción de los estados 3d del Ti y una menor contribución de los estados 2p del O. En contraste, la banda de valencia está formada principalmente por los estados 2p del O y una menor contribución de los estados 3d del Ti. Este perfil de densidad de estados es similar al que reporta Padilla Campos y *col.* en el análisis de la estructura electrónica de una estructura tipo perovskita de  $\text{BaTiO}_3$  sustituida con cobalto [112].



## Anexo G

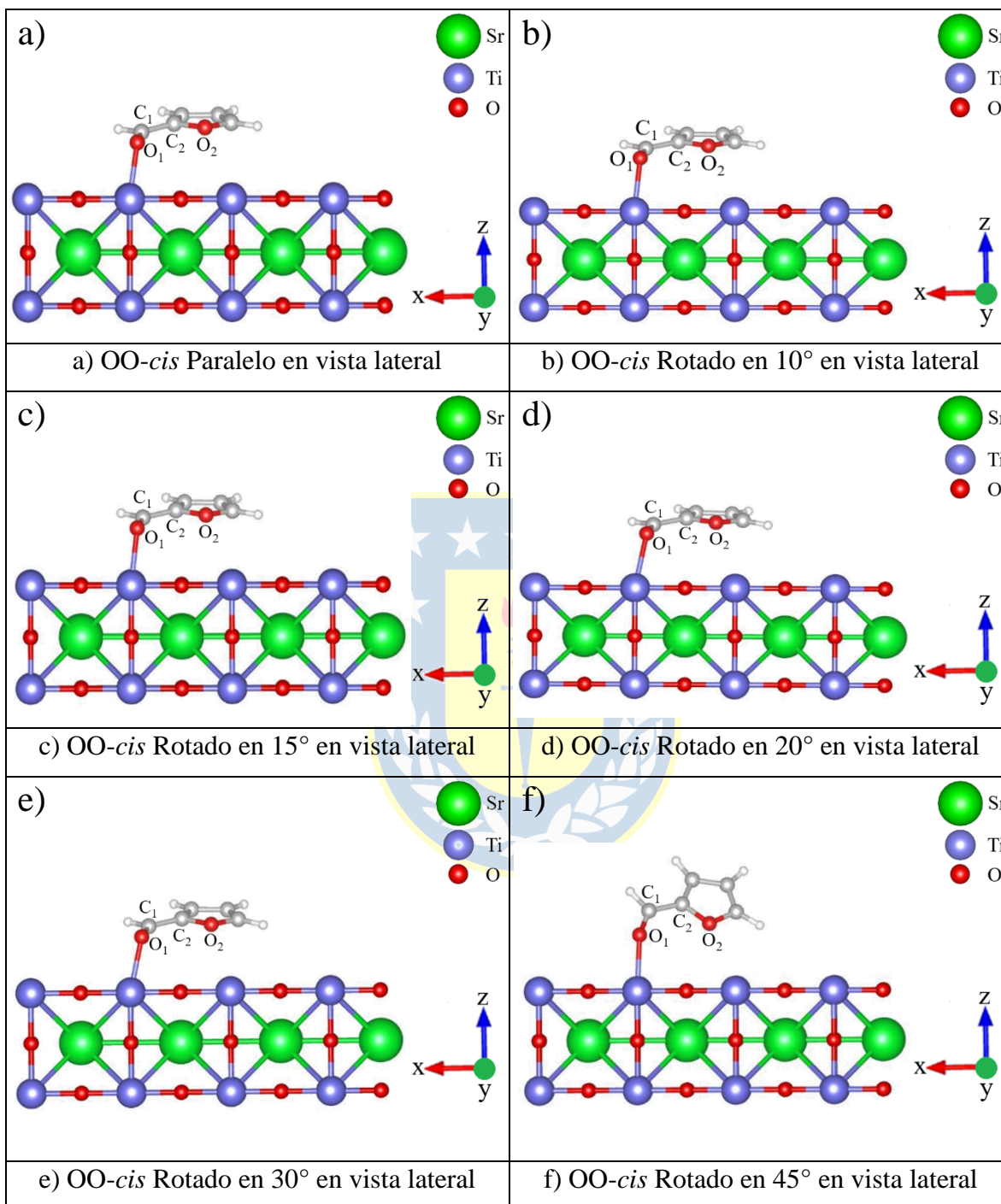
### Estructuras iniciales del OO-*cis* furfural sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>

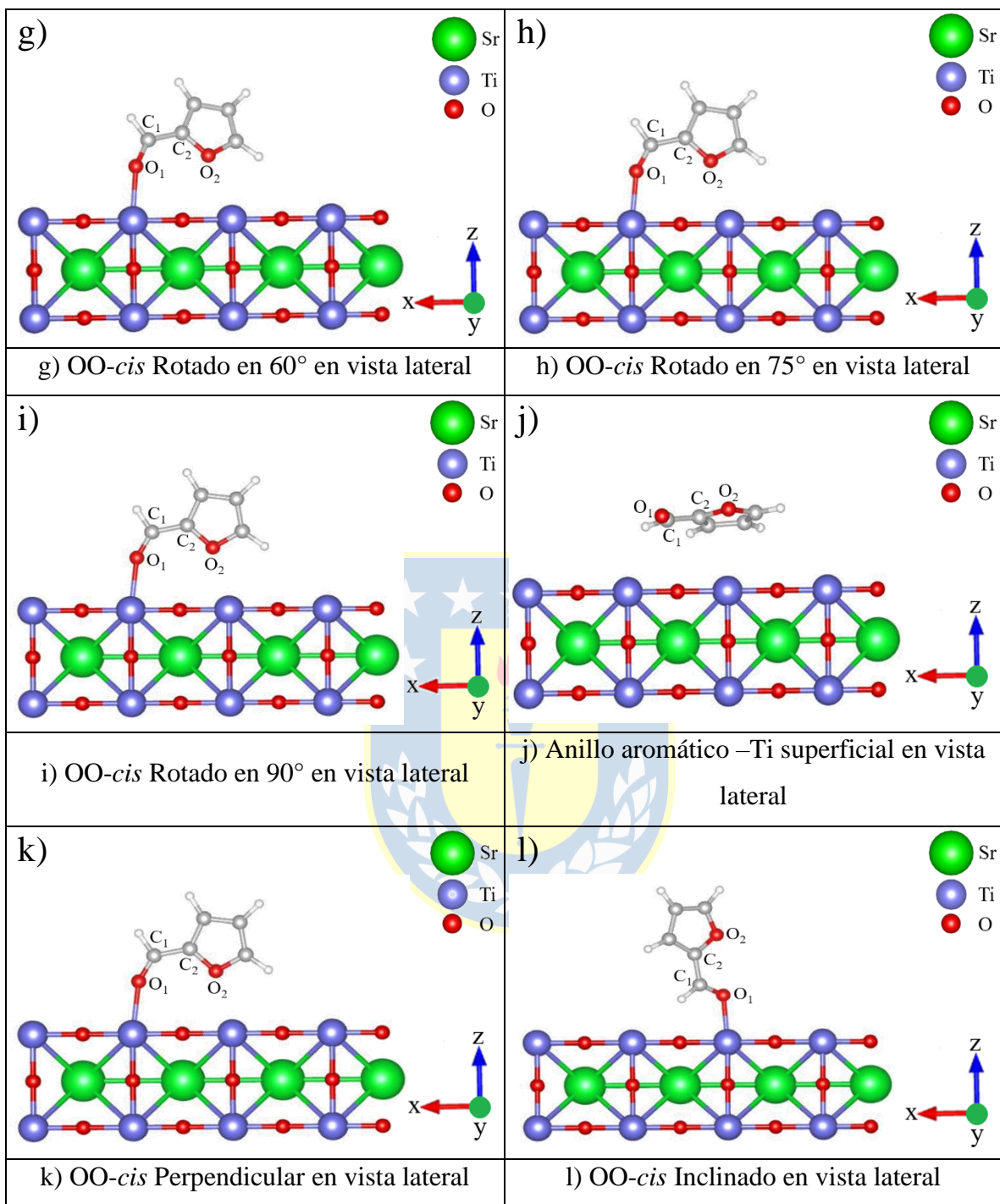




**Figura G1.** Estructuras iniciales del OO-*cis* furfural sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>. Plano xz.  
(Elaboración propia).

Estructuras del OO-*cis* furfural adsorbido sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>





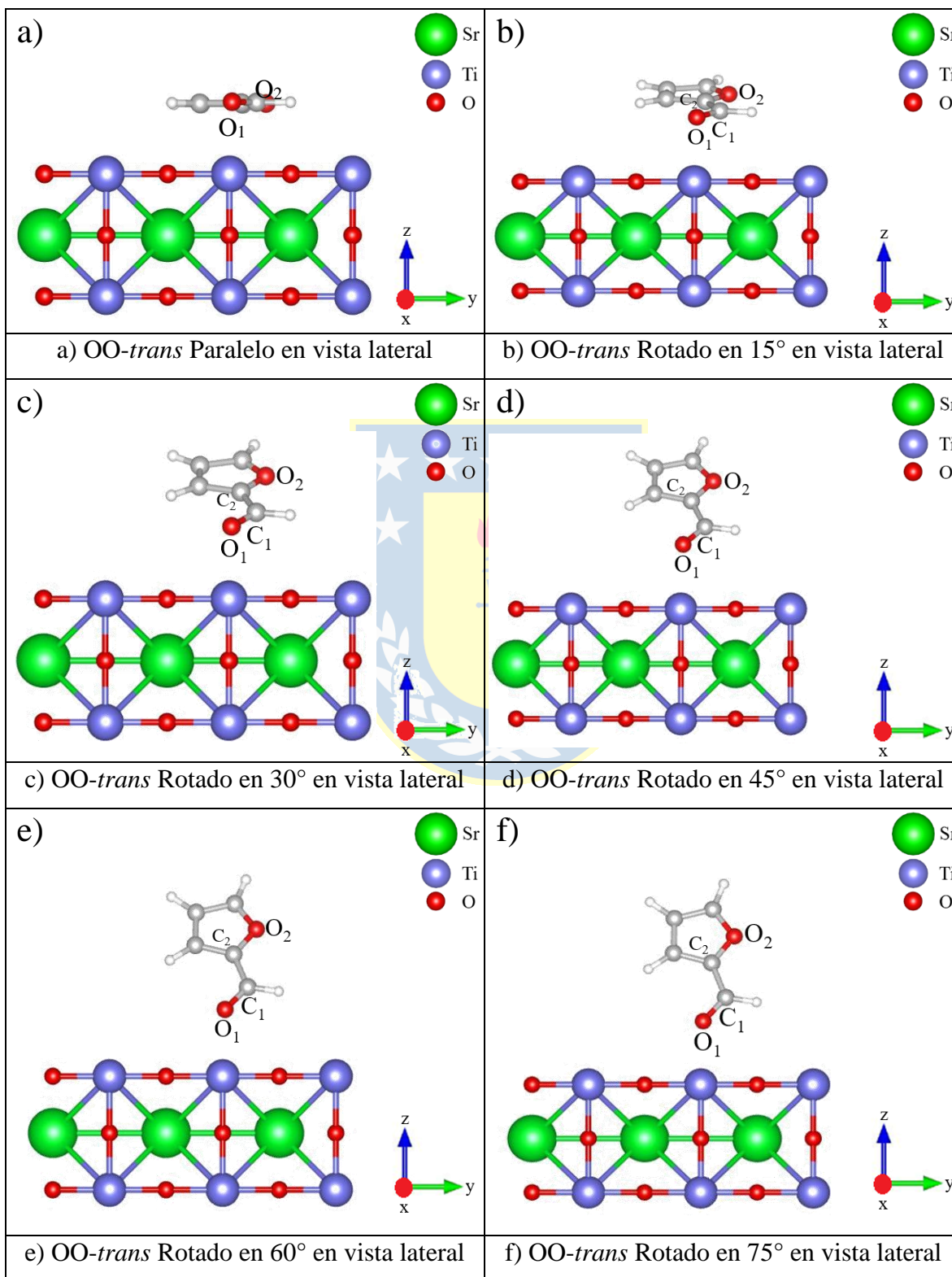
**Figura G2.** Estructuras del OO-*cis* furfural adsorbido sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>. Plano xz.  
(Elaboración propia).

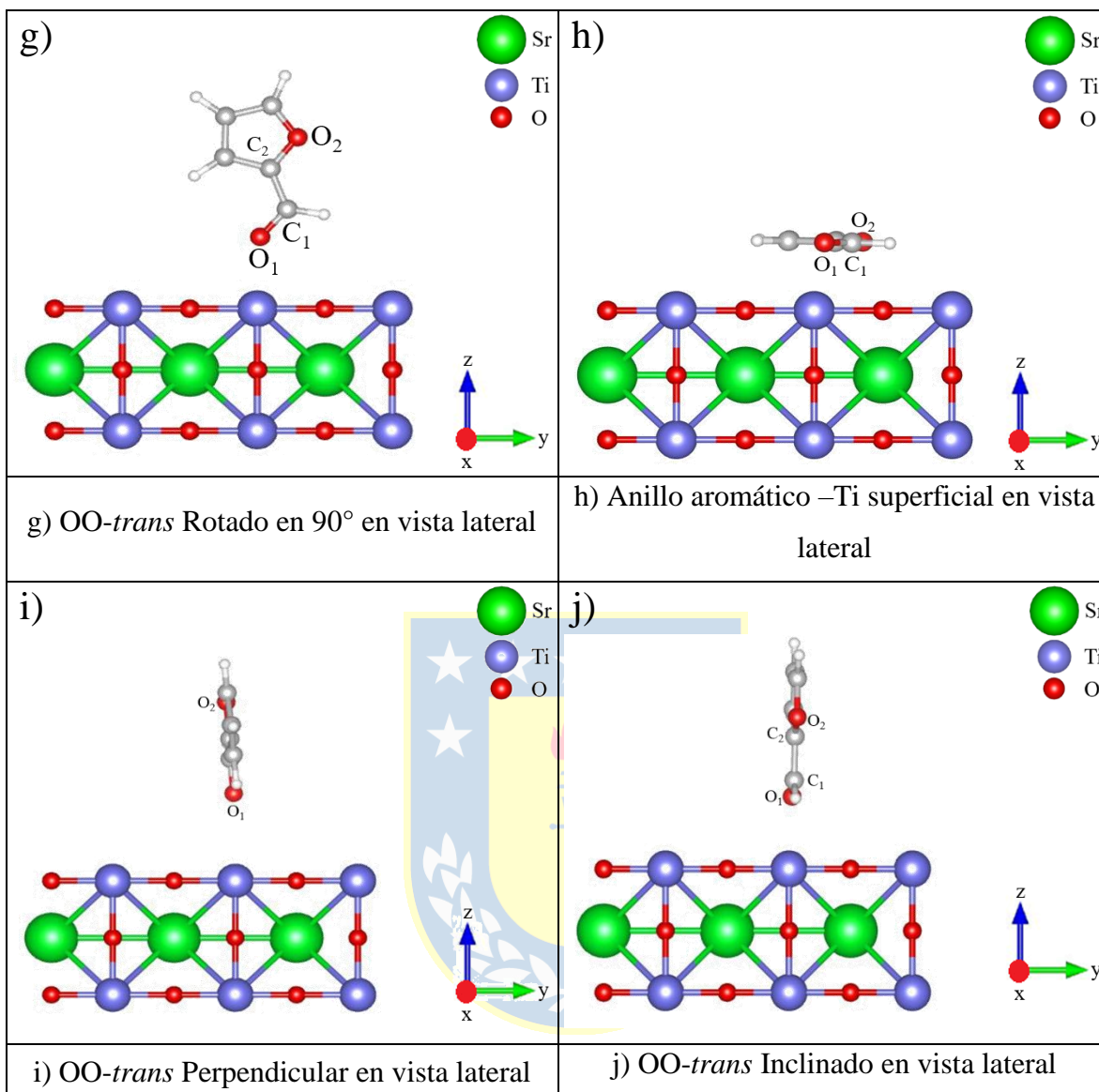
**Tabla G1.** Distancias de interacción de las configuraciones de interacción del OO-*cis* furfural - superficie (Å), energías de adsorción (eV) y magnitudes de corrección del momento dipolar (eV).

Estructura inicial	Distancia O <sub>1</sub> -Ti <sub>22</sub> (Å)	Distancia O <sub>2</sub> -Ti <sub>28</sub> (Å)	E <sub>ads</sub> (eV)	Corrección del momento dipolar (eV)
a) OO- <i>cis</i> Paralelo	2,12	3,20	-1,99	4,32x10 <sup>-4</sup>
b) OO- <i>cis</i> 10°	2,12	3,24	-2,11	4,77x10 <sup>-4</sup>
c) OO- <i>cis</i> 15°	2,12	3,22	-2,11	4,78x10 <sup>-4</sup>
d) OO- <i>cis</i> 20°	2,14	3,09	-2,16	4,41x10 <sup>-4</sup>
e) OO- <i>cis</i> 30°	2,13	2,98	-2,08	4,91x10 <sup>-4</sup>
f) OO- <i>cis</i> 45°	2,14	3,09	-2,00	1,28x10 <sup>-3</sup>
g) OO- <i>cis</i> 60°	2,13	2,91	-2,03	1,55x10 <sup>-3</sup>
h) OO- <i>cis</i> 75°	2,12	2,77	-2,04	1,72x10 <sup>-3</sup>
i) OO- <i>cis</i> 90°	2,12	2,70	-2,04	1,77x10 <sup>-3</sup>
j) Anillo aromático -Ti superficial	3,95	3,47	-1,71	5,04x10 <sup>-6</sup>
k) OO- <i>cis</i> Perpendicular	2,12	2,74	-2,04	1,75x10 <sup>-3</sup>
l) OO- <i>cis</i> Inclinado	2,13	6,68	-2,09	1,75x10 <sup>-3</sup>

## Anexo H

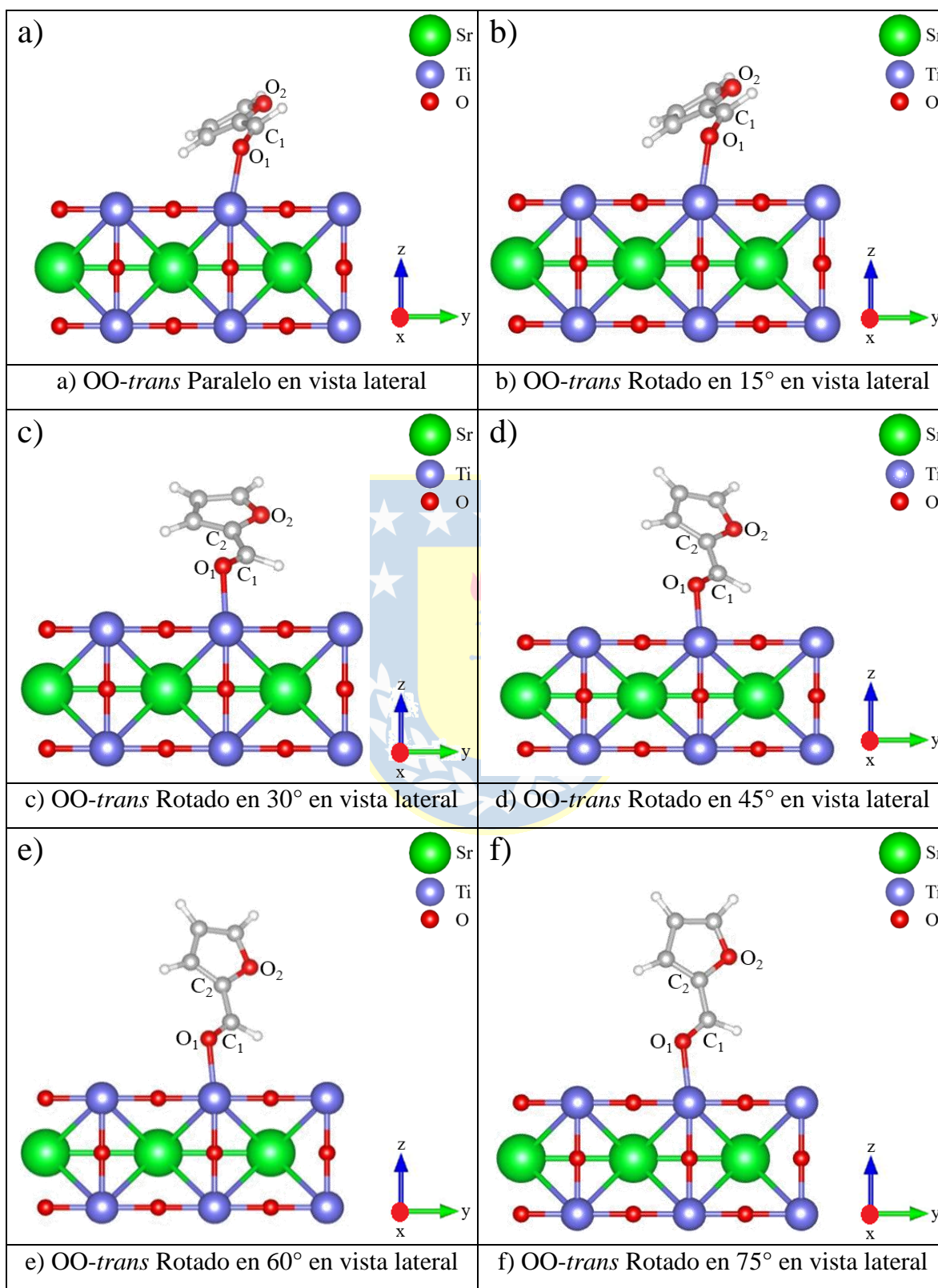
Estructuras iniciales del OO-*trans* furfural sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>



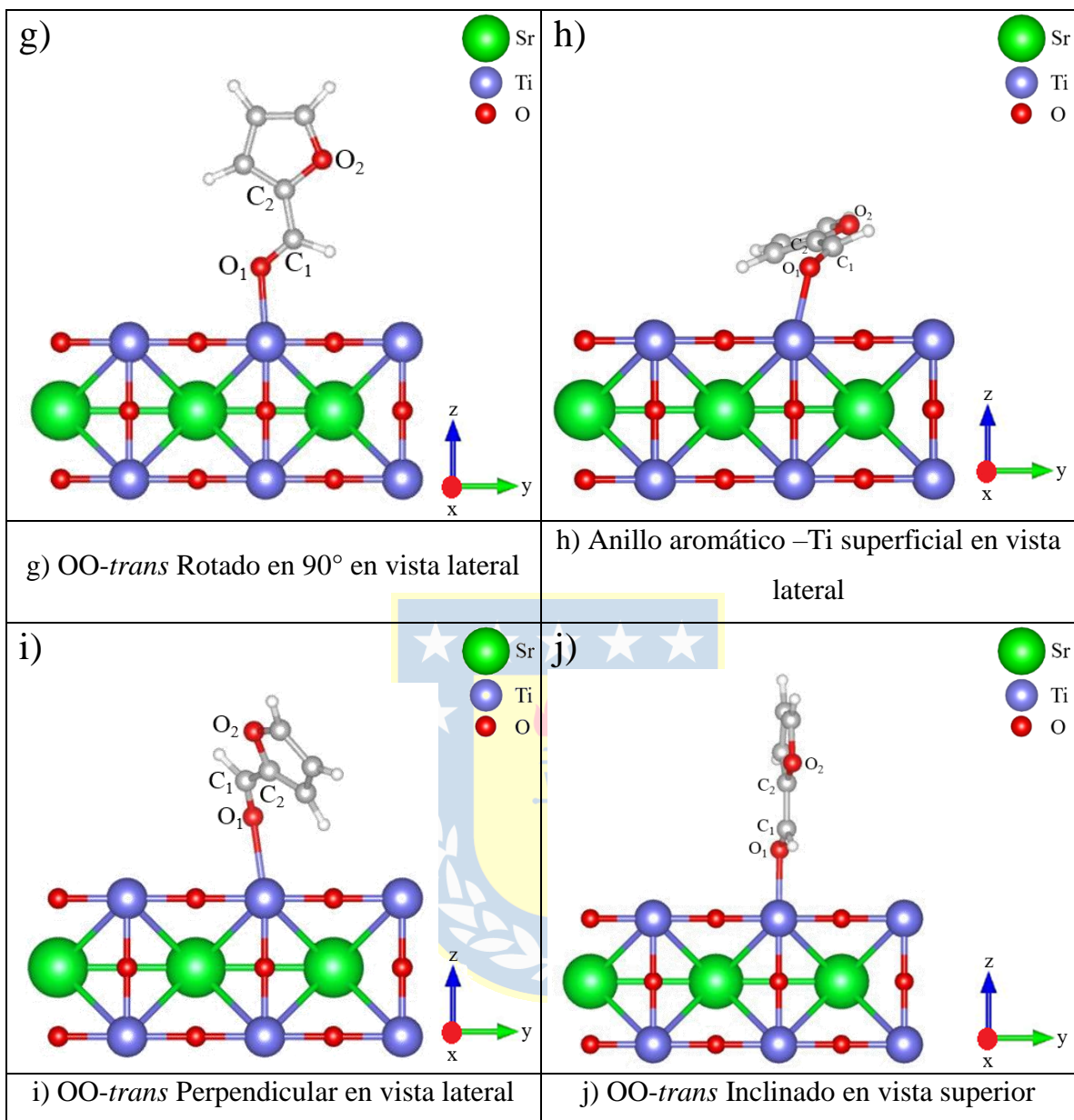


**Figura H1.** Estructuras iniciales del OO-*trans* furfural sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>. Plano yz.  
(Elaboración propia).

Estructuras del OO-*trans* furfural adsorbido sobre el slab de SrTiO<sub>3</sub>





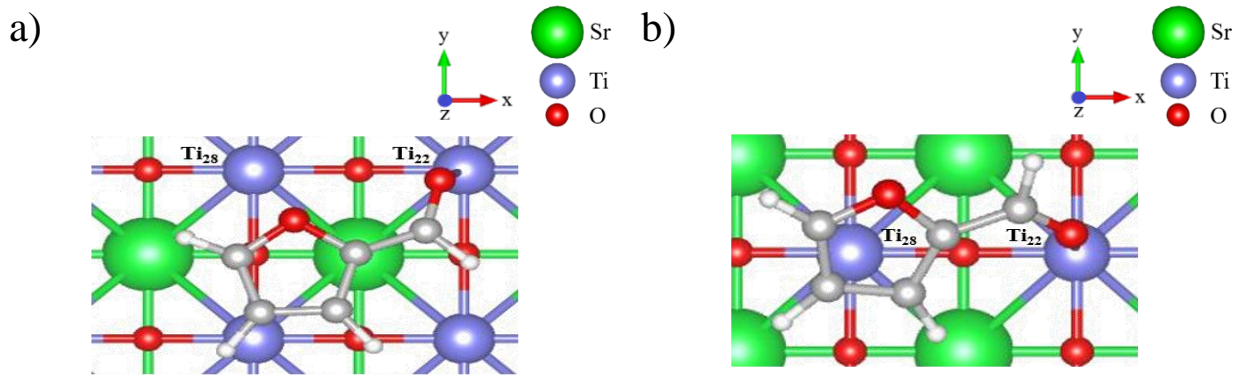


**Figura H2.** Estructuras del OO-*trans* furfural adsorbido sobre el *slab* de SrTiO<sub>3</sub>. Plano yz.  
(Elaboración propia).

**Tabla H1.** Distancias de interacción de las configuraciones de interacción del OO-*trans* furfural - superficie (Å), energías de adsorción (eV) y magnitudes de corrección del momento dipolar (eV).

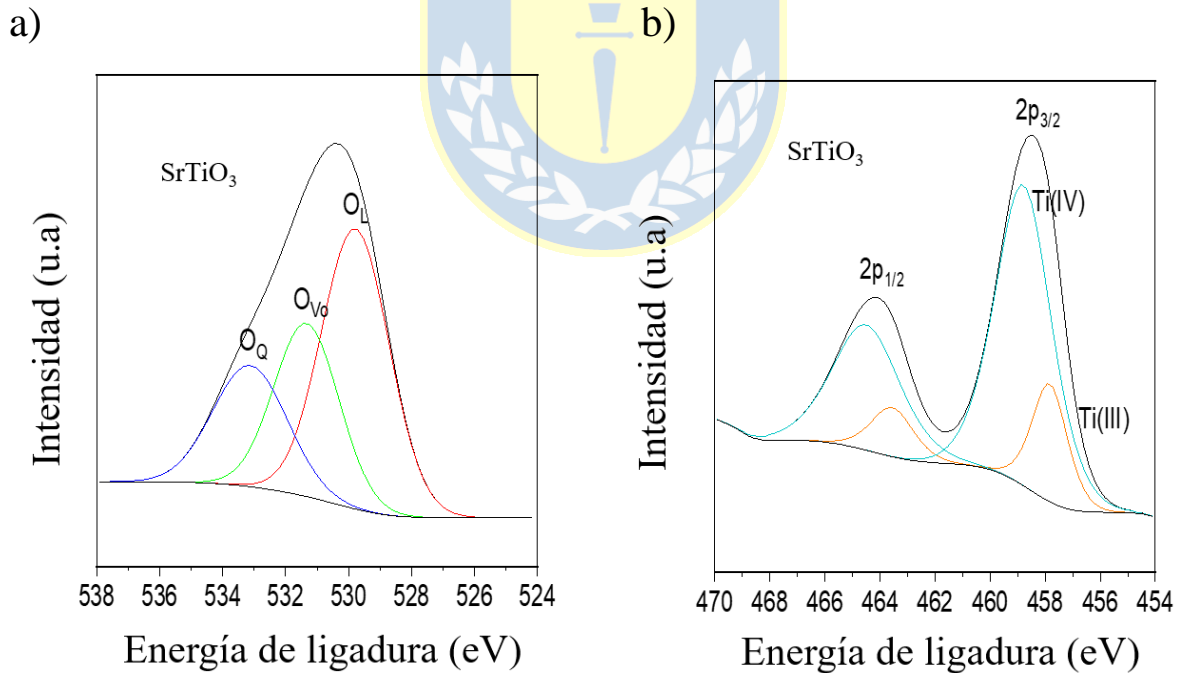
Estructura inicial	Distancia O <sub>1</sub> -Ti <sub>22</sub> (Å)	Distancia O <sub>2</sub> -Ti <sub>28</sub> (Å)	E <sub>ads</sub> (eV)	Corrección del momento dipolar (eV)
a) OO- <i>trans</i> Paralelo	2,12	3,94	-2,11	5,65x10 <sup>-4</sup>
b) OO- <i>trans</i> 15°	2,11	4,00	-2,08	6,50x10 <sup>-4</sup>
c) OO- <i>trans</i> 30°	2,12	4,05	-2,04	8,02x10 <sup>-4</sup>
d) OO- <i>trans</i> 45°	2,14	4,50	-2,02	1,36x10 <sup>-3</sup>
e) OO- <i>trans</i> 60°	2,14	5,21	-1,99	1,80x10 <sup>-3</sup>
f) OO- <i>trans</i> 75°	2,14	6,02	-1,94	2,10x10 <sup>-3</sup>
g) OO- <i>trans</i> 90°	2,12	7,02	-1,81	2,23x10 <sup>-3</sup>
h) Anillo aromático -Ti superficial	2,15	3,85	-2,10	5,34x10 <sup>-4</sup>
i) OO- <i>trans</i> Perpendicular	2,10	4,86	-2,06	9,66x10 <sup>-4</sup>
j) OO- <i>trans</i> Inclinado	2,15	4,08	-1,87	2,04x10 <sup>-3</sup>

## Anexo I



**Figura I1.** Vista superior de las estructuras del a) OO-*cis* furfural y b) OO-*trans* furfural adsorbidas sobre el modelo de *slab* de SrTiO<sub>3</sub>. Plano xy. (Elaboración propia).

## Anexo J

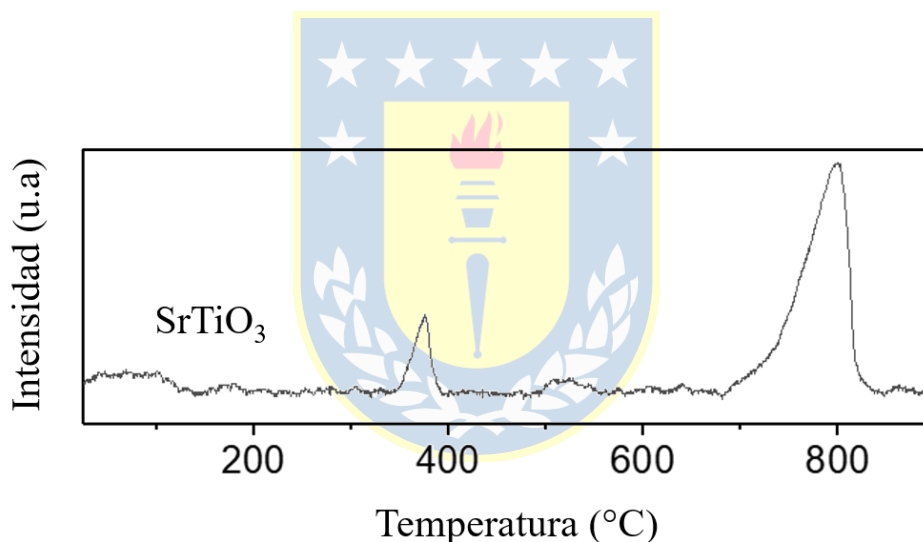


**Figura J1.** Espectros fotoelectrónicos a) O 1s y b) Ti 2p de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> [58].

En la Figura J1 se presenta el espectro fotoelectrónico O 1s y Ti 2p de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>. En particular, en la Figura J1a se observa una señal a 529,3 eV atribuida a los oxígenos pertenecientes a la *lattice* (O<sub>L</sub>). Además, la señal a 530,9 eV es atribuida a defectos superficiales, como vacancias de oxígeno (O<sub>V</sub>). Finalmente, la señal a 532,6 eV es atribuida oxígenos adsorbidos (O<sub>Q</sub>) [58,170].

En la Figura J1b se observan dos dobletes, atribuidos al Ti(III) (de menor energía de ligadura) y Ti(IV) como especie predominante en la estructura tipo perovskita [164,170]. Estos resultados, ratifican la presencia de Ti(IV) para la muestra comercial de SrTiO<sub>3</sub> [170].

### Anexo K



**Figura K1.** Perfil de desorción a temperatura programada de oxígeno (DTP-O<sub>2</sub>) para la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub> comercial [58].

En la Figura K1 se presenta el perfil de DTP-O<sub>2</sub> para la estructura tipo perovskita comercial de SrTiO<sub>3</sub> (99 %, Sigma Aldrich). De acuerdo a este perfil, se observa un *peak* de desorción cercano a los 400 °C, correspondiente a los oxígenos adsorbidos en las vacancias de oxígenos presentes en la superficie del material [171]. Por otro lado, el segundo *peak* de desorción ubicado entre

los 750 – 800 °C, es atribuido a los oxígenos desorbidos desde el *bulk* a consecuencia de la reducción del Ti(IV) de la estructura tipo perovskita de SrTiO<sub>3</sub>.

Estos resultados evidencian la diferente naturaleza de los oxígenos presentes en una muestra comercial de SrTiO<sub>3</sub>, así como también, ratifican que las vacancias de oxígeno, son defectos electrónicos intrínsecos para este tipo de materiales, inclusive, presentes en una muestra comercial de SrTiO<sub>3</sub> (99 %, Sigma Aldrich) [171,172].



