



Informe Final

Información general de proyecto

Código Interno	1601512-002.	Supervisor/ Director Centro de Investigación	Jairo Coral
Nombre del proyecto de investigación	Estudio teórico de la reducción catalítica de nitratos a N_2 utilizando dos tipos de catalizadores bimetálicos (Pd_x - Cu_x/TiO_2 y Pd_x-In_x/TiO_2 donde x es 1 y 2) y H_2 .	Fecha de inicio del proyecto.	25 de febrero de 2016
Nombre del Investigador principal	Emilbus Azelleb Uribe Guerrero.	Fecha de finalización del proyecto.	15 de noviembre de 2016
Nombre de los co- investigadores	No aplica por ser modalidad de semilleros.	Fecha de presentación del informe de avance.	29 de junio de 2016
Nombre de los auxiliares de investigación /estudiantes de semillero vinculados	María Carolina Ramírez- Romero. Daniel Eduardo Trujillo- González. Juan Sebastián Ocampo- Murillo.	Fecha de presentación del informe de cierre	29 de noviembre de 2016
Grupo de Investigación/Semillero	Grupo de Ciencias e Ingeniería de Materiales/ FQUSTA: Fisicoquímica Teórica.	Centro de costos asignado	17250561
Nombre de la línea de investigación	Estudio fisicoquímico, teórico y experimental de sustancias con interés	Unidad académica	Departamento de Ciencias Básicas.



1. Título

Estudio teórico de la reducción catalítica de nitratos a N_2 utilizando dos tipos de catalizadores bimetalicos (Pd_x-Cu_x/TiO_2 y Pd_x-In_x/TiO_2 donde x es 1 y 2) y H_2 .

La Nueva propuesta para el título planteada en informe de avance entregado el 29 de junio de 2016 a la unidad de investigación de la Universidad Santo Tomás es:

Estudio teórico de la reducción catalítica de nitratos a N_2 utilizando dos tipos de catalizadores bimetalicos (Pd_x-Cu_x/TiO_2 y Pd_x-In_x/TiO_2 donde x es 1 y 4) y H_2 .

2. Resumen

Caracterizamos las geometrías de los sistemas $Pd_xCu_x/TiO_2/NaNO_3$, $Pd_xIn_x/TiO_2/NaNO_3$ y $Pd_xCu_x/TiO_2/NaNO_3/H_2$ con $x=1-4$ y sus interacciones químicas con el fin de avanzar en la comprensión del mecanismo de reducción de nitratos a nitritos por medio de catalizadores bimetalicos del tipo Pd_x-Cu_x y Pd_x-In_x . Para esto utilizamos el nivel de teoría BPW91/LANL2DZ implementados en el programa Gaussian09 y la Teoría de Átomos en Moléculas (AIM). Como resultados encontramos: a) la adición del H_2 al sistema $Pd_x-Cu_x/TiO_2/NaNO_3$ produce la ruptura del NO_3 y la formación de NO_2 y H_2O , b) La interacción entre el TiO_2 y los sistemas Pd_x-Cu_x y Pd_x-In_x no es selectiva, puede ser tetracoordinada, puente o lineal, y c) las interacciones metal-metal (excepto la Ti-In), Na-H, Na-O y Cu-H son del tipo Capa Cerrada con valores de $\nabla^2\rho(r)>0$, mientras que las interacciones N-O, Ti-In, H-H y O-H son del tipo Capa Compartida con valores de $\nabla^2\rho(r)<0$.

3. Palabras clave

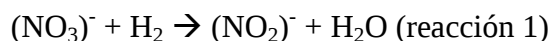
DFT, Reducción catalítica de nitratos, AIM, catalizadores bimetalicos.

4. Marco teórico y estado del arte.

Las actividades industriales y agrícolas, entre otras, han contribuido a la contaminación de las aguas subterráneas que en muchas ocasiones son la única o la principal fuente de agua potable de las comunidades (Bhatnagar & Sillanpää, 2011). Específicamente, estas dos actividades han dado lugar a la generación de contaminantes tóxicos como los iones nitrato y nitrito que en concentraciones muy bajas no generan cambios organolépticos en el agua potable, pero que al ser consumidos periódicamente aumentan los riesgos de la salud

(Bhatnagar & Sillanpää, 2011). Tan peligroso es el consumo de agua contaminada con iones nitrato o nitrito que actualmente se cuenta con estándares establecidos por los gobiernos, entre ellos el Colombiano, para regular la cantidad máxima de estos y prevenir problemas de salud como la cianosis (Aristizábal, Contreras, Barrabés, Llorca, Tichit, & Medina, 2011; Ministerio de la Protección Social y Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Resolución 2115 del 2007) entre otras.

En la actualidad se conocen técnicas como la osmosis inversa, el tratamiento biológico, la electrodiálisis, el intercambio iónico y la reducción catalítica (Aristizábal, et al, 2011) que permiten la reducción de los nitratos y nitritos presentes en aguas contaminadas. De todas las técnicas mencionadas anteriormente la más amigable con el ambiente es la reducción catalítica ya que transforma los nitratos y nitritos en N_2 y agua (Kim, Chung, Yoo, Lee, Cho, Lee & Lee, 2013), probablemente, vía un intermediario, que puede ser NO como se muestra en las reacciones 1 y 2:



La reducción catalítica de nitratos y nitritos ha sido estudiada desde el punto de vista teórico y experimental (Zhang, He, Gao & Yu, 2008; Kim et al, 2013; Barrabés & Sa, 2011; Trujillo-Reyes, Peralta-Videa & Gardea-Torresdey, 2014). Actualmente se conoce que esta reducción se puede hacer utilizando catalizadores monometálicos y/o bimetálicos y soportes que hacen que la actividad de los catalizadores varíe según las condiciones del medio.

Algunos de los soportes evaluados sobre diferentes tipos de catalizadores mono y bimetálicos son: Alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), óxido de estaño (SnO_2), óxido de titanio (TiO_2), dióxido de cerio (CeO_2), carbón activado, resinas de intercambio iónico e hidrotalcitas que son materiales con estructura similar a la del $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Dos aspectos importantes a la hora de elegir los soportes y el catalizador para la reducción de nitratos y nitritos son el porcentaje de conversión de nitratos y la selectividad de la reacción relacionado con la obtención del N_2 .

Barrabés y Sa en 2011 citan que los catalizadores monometálicos de Fe soportados sobre carbón activado disminuyen la conversión del NO_3^- (aproximadamente en 50%) mientras

que si se cambia el metal del catalizador y el soporte el porcentaje de conversión aumenta. Para el caso específico de los catalizadores de metales nobles como el Pd y Pt soportados sobre óxidos de SnO_2 y CeO_2 , respectivamente, el porcentaje de conversión es superior al 95% al igual que si el catalizador es Pd y el soporte es TiO_2 (Barrabés & Sa, 2011). Sin embargo, y a pesar de que el porcentaje de conversión de los nitratos es superior al 95%, la selectividad de estos para obtener N_2 tiene un porcentaje más bajo que el de la conversión pero es superior al 80% (Barrabés & Sa, 2011). Así las cosas, es evidente que para el estudio de la reducción catalítica de nitratos se debe tener en cuenta dos aspectos importantes que son el porcentaje de conversión del nitrato y el porcentaje de selectividad del N_2 .

Zhang, Jin, Chen, Shao, Gao, Li y Guan en 2005 estudiaron la reducción de nitratos utilizando un catalizador monometálico de Ag soportado sobre TiO_2 y encontraron que la selectividad de la reducción del NO_3^- hacia el N_2 es de 100% (Zhang, Jin, Chen, Shao, Gao, Li y Guan, 2005). Por otro lado, Sá, Agüera, Gross & Anderson en 2009 utilizaron otros catalizadores monometálicos soportados sobre TiO_2 como los de Fe y Cu y plantean que la selectividad de la reacción hacia la formación del N_2 es provocada, probablemente, por las excelentes propiedades que tiene el TiO_2 y que lo hacen ser uno de los materiales más usados en fotocátalisis (Sá, Agüera, Gross & Anderson, 2009).

Los catalizadores monometálicos formados por metales nobles se destacan por su alta selectividad y resistencia al envejecimiento (Ramos, 2002). Sin embargo, el alto costo que tienen estos y la sensibilidad de algunos como el Ru a las atmósferas oxidantes o a altas temperaturas ha hecho que se busquen crear catalizadores compuestos por un metal noble y un metal promotor (catalizadores bimetálicos). Uno de los metales nobles más utilizados en este tipo de catalizadores ha sido el de Pd, y de los metales promotores el de Cu por su bajo costo y baja toxicidad.

El primer estudio reportado para este tipo de catalizador (Pd-Cu) fue el realizado por Vörlop y Tacke en 1989, y en los más de 25 años posteriores se continúa afianzando que este agregado metálico presenta buenos porcentajes de conversión al N_2 como se muestra en algunos de los estudios que se citaran a continuación (Vörlop & Tacke, 1989; Hörold, Vörlop, Tacke & Sell, 1993; Ilinitch, Cuperus, Nosova & Gribov, 2000; Prusse & Vörlop, 2001; Deganello, Liotta, Macaluso, Venezia & Deganello, 2000; Pintar, Baptista & Levec,

2001a; Pintar, Baptista & Levec, 2001b; Sa, & Vinek, 2004; Pintar, Batista & Musevic, 2004; Mendez, Olivero, Damiani, & Volpe, 2008).

Prüsse, Hähnlein, Daum y Vorlop en 2000 prepararon y evaluaron catalizadores de Pd-Cu, Pd-Sn, Pd-In (en proporciones 4:1) soportados sobre alúmina y encontraron que los catalizadores de segunda generación Pd-Sn y Pd-In son más eficientes que el Pd-Cu, más selectivos en la formación del N_2 y de mayor estabilidad en el tiempo (Prüsse, Hähnlein, Daum & Vorlop, 2000).

En el año 2011, Theologides et al. cuantifican el porcentaje de conversión de los nitratos a N_2 utilizando óxidos sobre el catalizador Pd-Cu. Específicamente, ellos encontraron que los óxidos de TiO_2 , CeO_2 y MgO -recubiertas $\gamma-Al_2O_3$ sobre los catalizadores de Pd-Cu tienen una conversión de nitratos mayor al 80% frente a los soportes de Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , MoO_2 y Fe_2O_3 (Theologides, Savva & Costa, 2011).

En el mismo año (2011), Soares y colaboradores compararon el comportamiento del catalizador Pd-Cu cuando se usaban óxidos de TiO_2 y de CeO_2 . Como resultado encontraron que cuando se usaba TiO_2 se lograba una conversión de $(NO_3)^-$ del 100% pero la selectividad del N_2 es del 17%. Mientras que si se usaba CeO_2 el porcentaje de conversión es de 37% y la selectividad de N_2 es de 81% (Soares, Órfão & Pereira, 2011).

Hace dos años (2013), Kim et al. ratificaron que el uso del TiO_2 y los catalizadores de Pd-Cu es benéfico para la reducción de nitratos (Kim et al, 2013). Adicionalmente, encontraron que el catalizador puede alcanzar el 95% de la remoción de nitritos y el 56% en selectividad de N_2 usando un flujo de H_2 y CO_2 (Kim et al, 2013). En ese mismo año, Bae, Jung & Lee encontraron que la temperatura a la cual es preparado el catalizador también tiene influencia en la conversión de nitratos. Específicamente encontraron que el catalizador de Pd-Cu/ TiO_2 preparado a $350^\circ C$ tiene mayor conversión de nitratos (100%) frente a los preparados a $450^\circ C$ (77%) y $550^\circ C$ (31%) en un pH de 6, si se aumenta el pH a 10 el porcentaje de conversión de nitratos es de 72% (Bae, Jung & Lee, 2013).

5. Consecución de los objetivos generales y específicos planteados

Objetivo General
Avanzar en la comprensión del proceso de adsorción de nitratos sobre catalizadores



bimetálicos del tipo $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{Pd}_x\text{-In}_x/\text{TiO}_2$ (donde x varía entre 1 y 4) para explicar la reducción del $(\text{NO}_3)^-$ a N_2 .

Objetivo Específico 1.	Porcentaje de avance
Optimizar los diferentes tipos de complejos que se pueden formar entre el TiO_2 y los cúmulos $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x$ y/o $\text{Pd}_x\text{-In}_x$ ($x=1-4$) teniendo en cuenta que el TiO_2 se puede coordinar de forma puente, tetracoordinada o lineal al cúmulo. Caracterizar sus geometrías y hacer el análisis armónico correspondiente.	100%
Resultados o Productos relacionados* *(para un mayor detalle de los resultados favor consultar el Anexo C titulado Documento_Publicable_Uribe_Trujillo_FODEIN_2016)	
Hicimos cálculos de optimización para los cúmulos Pd_xCu_x y Pd_xIn_x. Como resultados tenemos: ✓ Pd_xCu_x Cúmulos • Localizamos un mínimo sobre la PESs PdCu de multiplicidad 2 y longitud de enlace 2.352 Å, y un mínimo sobre PESs Pd_2Cu_2 de multiplicidad 1 y geometría tetraédrica con longitudes de enlace Pd-Cu de 2.5 Å, Cu-Cu de 2.488 Å y Pd-Pd de 2.725 Å. • Sobre las PESs Pd_xCu_x con $x=3$, localizamos 3 mínimos y 2 estados de transición, todos con valor de multiplicidad 2. Los mínimos menos estables difieren en 13.8 y 4.7 kJ/mol del más estable. • Con $x=4$, se localizaron 5 mínimos todos de multiplicidad de 1. Sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$ • Cuando $x=1$, se localizaron 3 mínimos y 1 estados de transición. El mínimo A es más estable que el mínimo B por 32.0 kJ/mol y que C por 32.7 kJ/mol. • Para el caso de $x=2-4$, se tuvo en cuenta que el TiO_2 se puede coordinar de forma lineal, puente y tetracoordinada sobre el sistema Pd_xCu_x. Con $x=2$ y 4 se localizaron	

4 mínimos, mientras que con $x=3$ se localizaron 5 mínimos.

✓ **Pd_xIn_x**

Cúmulos

- Cuando $x=1$, se encontró un mínimo lineal de multiplicidad 2 y longitud de enlace 2.470 Å. Mientras que, cuando x es igual a 2, se localizaron 2 mínimos de multiplicidad 1 uno con geometría plana y otro, tetraédrico.
- Cuando x toma un valor de tres, se encontraron 5 mínimos, de multiplicidad 2, y cuando $x=4$, se encontraron cuatro mínimos. Las longitudes de enlace Pd-Pd oscilan entre 2.66 Å a 2.95 Å y las Pd-In están entre 2.60 Å y 3.01 Å.

Sistemas $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2$

- Cuando x toma un valor de uno, se encontró un mínimo de multiplicidad 2 y con longitudes de enlace Pd-In de 2.67 Å, Pd-Ti 2.50 Å y Ti-O 1.79 Å. Cuando $x=2$, se encontraron 3 mínimos de multiplicidad 1. Las longitudes de enlace Pd-In están entre 2.57 y 2.85 Å, los enlaces Pd-Ti están entre 2.37 y 2.54 Å, mientras que, los enlaces Ti-O oscilan entre 1.65 y 1.82 Å.
- Con $x=3$, se encontraron 3 mínimos y 1 estado de transición, todos de multiplicidad 2. Las longitudes de enlace Pd-Pd tienen valores entre 2.73 a 2.77 Å, los Pd-In están entre 2.57 y 2.88 Å, Pd-Ti entre 2.47 y 2.80 Å y los enlaces Ti-O están entre 1.65 y 1.81 Å.
- Con un valor de 4, se localizaron 4 mínimos de multiplicidad 1.

Objetivo Específico 2.	Porcentaje de avance
Estudiar las reacciones químicas que puede ocurrir entre el NaNO_3 y los sistemas $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{Pd}_x\text{-In}_x/\text{TiO}_2$ optimizando cada uno de los intermediarios de la reacción y haciendo el análisis armónico correspondiente.	100%
Resultados o Productos relacionados*	
*(para un mayor detalle de los resultados favor consultar el Anexo C titulado	



Sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$

- Cuando x es igual a 1, se encontraron 2 mínimos $\text{A-PdCu}/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{B-PdCu}/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$, de multiplicidad 2. El mínimo A, es menos estable por 201.5 kJ/mol respecto al mínimo B.
- Con $x=2$ se localizaron 2 mínimos $\text{A-Pd}_2\text{Cu}_2/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{B-Pd}_2\text{Cu}_2/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$, los cuales tienen una multiplicidad de 1. La diferencia energética entre ellos es de 102 kJ/mol.
- Para $x=3$, se localizaron dos mínimos, $\text{A-Pd}_3\text{Cu}_3/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{B-Pd}_3\text{Cu}_3/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ de multiplicidad de 2 y con una diferencia energética de 183.1 kJ/mol.
- Cuando x es igual a 4, se localizaron 4 mínimos ($\text{A-Pd}_4\text{Cu}_4/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$, $\text{B-Pd}_4\text{Cu}_4/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$, $\text{C-Pd}_4\text{Cu}_4/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{D-Pd}_4\text{Cu}_4/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$) siendo el mínimo B el más estable. La diferencia de energía entre el mínimo B y los mínimos A, C, y D, es de 8.05 kJ/mol, 150 kJ/mol y 48.6 kJ/mol, respectivamente.

Sistemas $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$

- Cuando x es igual a 1, se encontró un mínimo $\text{A-PdIn}/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$, de multiplicidad 2, mientras que con $x=2$ se localizaron 2 mínimos $\text{A-Pd}_2\text{In}_2/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{B-Pd}_2\text{In}_2/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$. La diferencia energética entre A y B es de 126.2 kJ/mol.
- Cuando $x=3$ y 4, se localizaron dos mínimos de multiplicidad 2 y 1 respectivamente.

Objetivo Específico 3.	Porcentaje de avance
Clasificar las interacciones inter e intramoleculares existentes en los sistemas $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x$, $\text{Pd}_x\text{-In}_x$, $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2$, $\text{Pd}_x\text{-In}_x/\text{TiO}_2$, $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{Pd}_x\text{-In}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$.	100%
Resultados o Productos relacionados*	
*(para un mayor detalle de los resultados favor consultar el Anexo C titulado	



Documento_Publicable_Uribe_Trujillo_FODEIN_2016)

Con base en el signo del ($\nabla^2\rho(r)$), clasificamos las interacciones de los diferentes sistemas en interacciones de Capa Cerrada o Capa Compartida. Específicamente encontramos que todas las interacciones metal-metal (excepto la Ti-In), sodio-hidrógeno, sodio-oxígeno y cobre-hidrógeno son del tipo Capa Cerrada con valores de $\nabla^2\rho(r)>0$, mientras que las interacciones nitrógeno-oxígeno, titanio-indio, hidrógeno-hidrógeno y oxígeno-hidrógeno son del tipo Capa Compartida con valores de $\nabla^2\rho(r)<0$. Adicionalmente, y teniendo en cuenta los valores de las relaciones $|V(r)|/G(r)$ sub-clasificamos las interacciones del tipo capa cerrada como de capa cerrada pura o de capa cerrada intermedia, así: A) las interacciones metal-metal (excepto la Ti-In) se clasifican como Capa Cerrada Intermedia con valores de $1<|V(r)|/G(r)<2$, y las sodio-hidrógeno, sodio-oxígeno y cobre-hidrógeno se clasifican como Capa Cerrada Pura con valores de $0<|V(r)|/G(r)<1$

Objetivo Específico 4.	Porcentaje de avance
Estudiar la reacción química que ocurre entre el H_2 y el $Pd_4-Cu_4/TiO_2/NaNO_3$ optimizando cada uno de los intermediarios de la reacción y haciendo el análisis armónico correspondiente.	100%

Resultados o Productos relacionados*

*(para un mayor detalle de los resultados favor consultar el Anexo C titulado Documento_Publicable_Uribe_Trujillo_FODEIN_2016)

El sistema más estable $Pd_4Cu_4TiO_2NaNO_3$ es aquel donde uno de los oxígenos del nitrato interactúa con uno de los átomos de Cu mientras que el Na interactúa con un átomo de O del TiO_2 ^[25]. Al agregar Al agregar H_2 localizamos cuatro mínimos de multiplicidad 1 (Figura 12). El mínimo F- $Pd_4Cu_4/TiO_2/NaNO_3/H_2$, es el más estable y la diferencia de energía con los mínimos A- $Pd_4Cu_4/TiO_2/NaNO_3/H_2$, C- $Pd_4Cu_4/TiO_2/NaNO_3/H_2$ y E- $Pd_4Cu_4/TiO_2/NaNO_3/H_2$, es de 203.2 kJ/mol, 204.9 kJ/mol y 12.3 kJ/mol, respectivamente. La geometría más estable (mínimo F) es aquella donde el enlace H-H de la molécula de H_2 se rompe y se produce una interacción entre cada uno de los hidrógenos y uno de los oxígenos del nitrato (H_2O) y donde el NO_3 deja de serlo para formarse una interacción entre

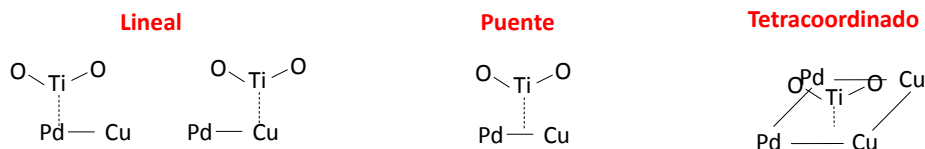
2 oxígenos y el N característica del NO_2 . A pesar de que estos resultados no nos permiten afirmar si la reacción de $(\text{NO}_3)^-$ a N_2 utilizando un sistema $\text{Pdx-Cux/TiO}_2/\text{NaNO}_3$ se produce mediante un intermediario NO o N_2O si poder afirmar que la inclusión del H_2 al sistema $\text{Pdx-Cux/TiO}_2/\text{NaNO}_3$ con lleva a la formación del (NO_2) y H_2O planteados de forma general en la reacción 1 por Kim y colaboradores^[5b] que permite explicar la reducción de nitratos a N_2 .

6. Resultados relacionados con las preguntas de investigación formulada y la metodología planteada.

Las preguntas de investigación formuladas fueron:

- A. De acuerdo con la geometría, ¿Cómo es la forma de interacción (puente, tetracoordinada o lineal) que ocurre entre el TiO_2 y los cúmulos $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x$ y/o $\text{Pd}_x\text{-In}_x$ donde x varía entre 1 y 4?

La interacción entre el TiO_2 y los sistemas Pdx-Cux y Pdx-Inx no es selectiva y que puede ser tetracoordinada, puente o lineal.



- B. ¿El NaNO_3 se adsorbe directamente sobre el cúmulo $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x$ y/o $\text{Pd}_x\text{-In}_x$ ($x=1-4$), o sobre el TiO_2 presente en los sistemas $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{Pd}_x\text{-In}_x/\text{TiO}_2$?

En los sistemas Pdx-Inx/TiO_2 la coordinación del NaNO_3 se da a través del TiO_2 y no a través del cúmulo excepto para $x=4$. En el caso de los sistemas Pdx-Cux/TiO_2 la interacción del NaNO_3 puede ser a través del TiO_2 o del cúmulo.

- C. El estudio de los sistemas $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x$ y/o $\text{Pd}_x\text{-In}_x$, $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2$ y $\text{Pd}_x\text{-In}_x/\text{TiO}_2$, $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{Pd}_x\text{-In}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ es de gran importancia para avanzar en el mecanismo de reacción de nitratos a nitrógeno, pero ¿Cuáles son las características geométricas y del enlace químico que tienen estos sistemas moleculares?, ¿Existirá alguna tendencia en la forma geométrica y en la forma de interacción entre el TiO_2 y los cúmulos bimetalicos a medida



que cambian los valores de x ?, ¿Cómo se clasifican las interacciones químicas metal-metal en los cúmulos, y cómo las presentes entre el TiO_2 y los cúmulos?, ¿Serán todas del mismo tipo?

- ✓ No existe una tendencia en la forma de interacción entre el TiO_2 y los cúmulos bimetalicos a medida que cambian los valores de x . La interacción entre el TiO_2 y los sistemas Pdx-Cux y Pdx-Inx puede ser tetracoordinada, puente o lineal. Nuestros resultados muestran que esta interacción no es selectiva por uno u otro tipo de interacción.
- ✓ Sobre la caracterización geométrica encontramos que: A) la coordinación del Ti presente en el TiO_2 a los sistemas Pdx-Cux y Pdx-Inx se da a través de los átomos de Pd y no de los átomos de Cu o In, B) Los valores de las longitudes de enlace Pd-Pd, Pd-In, Cu-O, In-O y Pd-Cu son del orden de los valores teóricos reportados en la literatura [9,18,19,21,22,23].
- ✓ Sobre la caracterización de las interacciones presentes en los sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ encontramos que las interacciones metal-metal (excepto la Ti-In), Na-H, Na-O y Cu-H son del tipo Capa Cerrada con valores de $\nabla^2\rho(r)>0$, mientras que las interacciones N-O, Ti-In, H-H y O-H son del tipo Capa Compartida con valores de $\nabla^2\rho(r)<0$.

D. Los iones nitrato reaccionan con el H_2 para producir N_2 y H_2O en la reducción catalítica, sin embargo, se desconoce si el intermediario de esta reacción es el NO o el N_2O , por tal razón, ¿Será que el H_2 interactúa con el $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ por medio del NaNO_3 ?, si esto ocurre, ¿Cuál será el intermediario de la reacción en la reducción de nitratos cuándo x es 4?.

La adición de la molécula de hidrógeno al sistema $\text{Pdx-Cux}/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ provoca la ruptura del NO_3 y la formación del NO_2 y H_2O planteados de forma general en la reacción 1 por Kim y colaboradores. Por el momento no es posible afirmar si el intermediario de la reacción ocurre a través del NO o del N_2O porque se requiere ampliar el número de moléculas de H_2 y de NaNO_3 que interactúan con el cúmulo bimetalico con TiO_2 .

7. Principales logros (diferente de los resultados y productos, ejemplo: alianza interinstitucionales, impactos a nivel de currículo o proyección social, nuevas metodologías propuestas, desarrollos empresariales, innovaciones, etc.)



Tipo: Fortalecimiento de la comunidad científica	
Porcentaje (%) de cumplimiento	Resultados o Productos Relacionados
100%	-Capacitación de los integrantes del semillero FQUSTA en investigación. Daniel Eduardo Trujillo y María Carolina Ramírez participaron en el proyecto de investigación como estudiantes y desde el mes de agosto, como egresados.
Tipo: Apropiación social del conocimiento	
Porcentaje (%) de cumplimiento	Resultados o Productos Relacionados
100%	Visibilización de la actividad investigativa que realiza el semillero a nivel nacional a través de la ponencia que se presentará en el IV encuentro de grupos y semilleros 2016 (Ver anexo A y B).
100%	Fortalecimiento de la cooperación científica que realiza el semillero FQUSTA con el instituto Politécnico Nacional mediante la publicación de un artículo en revista internacional cuartil 2 durante la estancia de investigación realizada por la profesora Uribe en el periodo junio-julio de 2016.
Tipo: Resultados Adicionales	
Fortalecimiento del semillero FQUSTA: Fisicoquímica Teórica	

8. Actividades de formación, impacto en el currículo o actividades de proyección social realizadas o proyectadas con base en los resultados.

Con la vinculación de los estudiantes Daniel Trujillo y Carolina Ramírez al proyecto se promueve la formación de los estudiantes y la actualización de la docente líder del proyecto en temas químicos y ambientales (reducción de nitratos) de interés nacional e internacional.



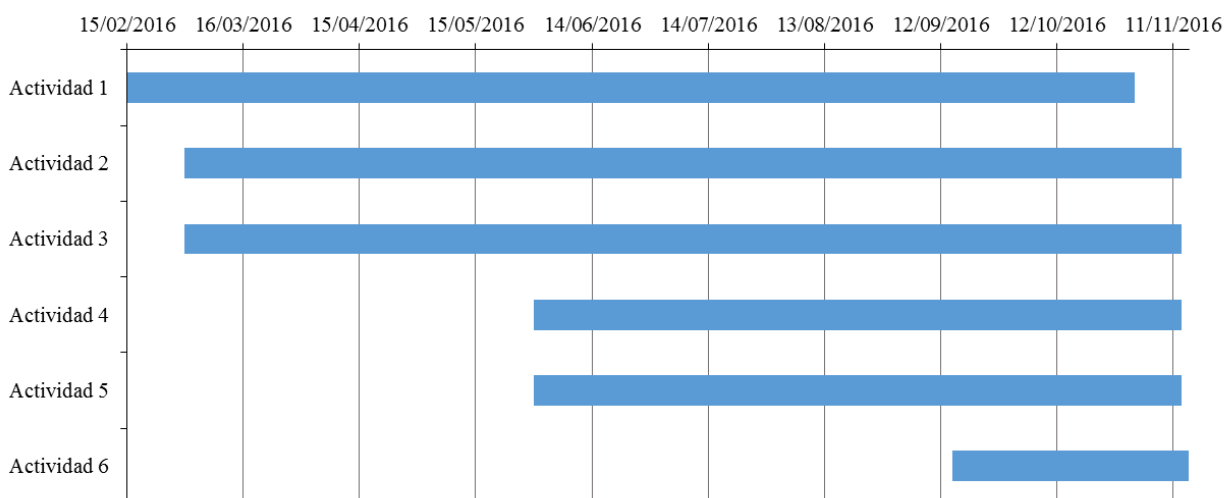
También, permite que los estudiantes conozcan, aprendan y utilicen el método científico para resolución de problemas.

Por otra parte, es importante mencionar que el estudiante Trujillo cursó y aprobó el curso básico de formulación de proyectos de investigación organizado por la Unidad de Investigaciones de la USTA en primer semestre de 2016.

Además, el proyecto aportó a la propuesta curricular del Departamento de Ciencias Básicas mediante el fortalecimiento y la promoción de la investigación en y para las ciencias exactas, evidenciando la transversalidad de las ciencias a diferentes entornos y la interdisciplinariedad; para el caso particular un trabajo investigativo colaborativo entre la química y la matemática buscando un resultado común que aporte al desarrollo de la ciencia misma.

9. Cronograma

No.	Actividades
1	Revisión de la literatura
2	Optimización de cada uno de los intermediarios de la reacción $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2 + \text{Pd}_x - \text{Cu}_x / \text{TiO}_2$ y estudio de la misma.
3	Optimización de cada uno de los intermediarios de la reacción $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2 + \text{Pd}_x - \text{In}_x / \text{TiO}_2$ y estudio de la misma.
4	Análisis topológico de la densidad de carga de los puntos estacionarios localizados sobre los perfiles de reacciones
5	Análisis de resultados y redacción de resumen para presentar a un evento o encuentro científico
6	Redacción y entrega de informe final



10. Dificultades enfrentadas en el desarrollo de la propuesta.

-El acta de inicio del proyecto contemplaba que los estudiantes debían hacer un curso formulado por la unidad de investigación, sin embargo esto no fue posible de realizar para 2 estudiantes; Carolina Ramírez no pudo inscribirse en el curso básico de formulación de proyectos de investigación por errores en la plataforma electrónica de inscripción y Sebastian Ocampo a partir del segundo semestre de 2016 no continuo su trabajo en el semillero y por tanto no se inscribió al curso.

-Los ajustes metodológicos planteados en el informe de avance aumentaron considerablemente la cantidad de sistemas de estudio, el tiempo de cálculo y los resultados por analizar dado que el valor de x de los sistemas Pd_x-Cu_x y Pd_x-In_x pasaron de 1 y 2 a valores entre 1 y 4. Sin embargo, hoy hacemos entrega del trabajo completo y hacemos este comentario con el único fin de que remarcar que el propósito de haber realizado los ajustes metodológicos respecto a la propuesta inicial fueron para mejorar el trabajo planteado y hoy realizado.

11. Resultados.

El detalle de los resultados del proyecto se presenta en el anexo C titulado “Documento_Publicable_Trujillo_Uribe_FODEIN_2016”.

12. Conclusiones.

Del estudio de las superficies de energía potencial de los sistemas $Pd_xCu_x/TiO_2/NaNO_3$ y $Pd_xIn_x/TiO_2/NaNO_3$ y $Pd_xCu_x/TiO_2/NaNO_3/H_2$ y $Pd_xIn_x/TiO_2/NaNO_3$ podemos concluir:

- ❖ Los valores de las longitudes de enlace Pd-Pd, Pd-In, Cu-O, In-O y Pd-Cu presentes en los sistemas aquí estudiados utilizando el funcional UBPW91 y la base LANL2DZ son muy cercanos a los valores teóricos reportados en la literatura [9,18,19,21,22, 23] cuya diferencia no es superior al 15%.
- ❖ La interacción entre el TiO_2 y los sistemas Pd_xCu_x y Pd_xIn_x puede ser tetracoordinada, puente o lineal. Nuestros resultados muestran que esta interacción no es selectiva por uno u otro tipo de interacción.
- ❖ La coordinación del Ti presente en el TiO_2 a los sistemas Pd_xCu_x y Pd_xIn_x se da a través de los átomos de Pd y no de los átomos de Cu o In.



- ❖ En los sistemas $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2$ la coordinación del NaNO_3 se da a través del TiO_2 y no a través del cúmulo excepto para $x=4$. En el caso de los sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$ la interacción del NaNO_3 puede ser a través del TiO_2 o del cúmulo.
- ❖ Las multiplicidades de espín de los sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ de mínima energía tienen multiplicidad de 1 u 2.
- ❖ La adición de la molécula de hidrógeno al sistema $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ provoca la ruptura del NO_3 y la formación del NO_2 y H_2O planteados de forma general en la reacción 1 de Kim y colaboradores^[5b] que permite explicar la reducción de nitratos a N_2 . Por el momento no es posible afirmar si el intermediario de la reacción ocurre a través del NO o del N_2O porque se requiere ampliar el número de moléculas de H_2 y de NaNO_3 que interactúan con el sistema catalizador $/\text{TiO}_2$.

Sobre la caracterización de las interacciones presentes en los sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ encontramos que:

- ❖ Las interacciones metal-metal (excepto la Ti-In), Na-H, Na-O y Cu-H son del tipo Capa Cerrada con valores de $\nabla^2\rho(r)>0$, mientras que las interacciones N-O, Ti-In, H-H y O-H son del tipo Capa Compartida con valores de $\nabla^2\rho(r)<0$.

13. Informe de producción investigativa

Tipo de producto	Nombre de producto	Fecha de revisión, publicación o presentación	Nombre de la revista/libro o evento en que se presenta el producto.	Modo de verificación	Número de anexo
Participación en evento (compromiso establecido en acta de inicio). Presentación de Poster y entrega de documento tipo artículo. El artículo	Caracterización geométrica y del enlace químico de los sistemas $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x$ con $x=1-4$ y $\text{Pd}_x\text{-Cu}_x/\text{TiO}_2$ con $x=1-3$	22 y 23 de Septiembre de 2016	IV Encuentro Nacional de Grupos y Semilleros	Anexo A y B en carpeta INFORME DE INVESTIGACIÓN_FO DEIN_2016_URIBE_E MILBUS.	



sometido al evento contiene algunos de los resultados que se presentan en el anexo C.				
Entrega de documento Publicable (compromiso establecido en acta de inicio).	Caracterización geométrica y del enlace químico de sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$, $\text{Pd}_x\text{In}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3$ y $\text{Pd}_x\text{Cu}_x/\text{TiO}_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2$ con $x=1-4$.	Depende de los comentarios que realicen los evaluadores y/o la unidad de investigación de la USTA al documento.	No Aplica	Ver Anexo C en carpeta INFORME DE INVESTIGACIÓN_FO DEIN_2016_URIBE_E MILBUS.
Entrega de artículo publicado en revista internacional cuartil 2. El presupuesto del rubro movilidad se utilizó para realizar una estancia de investigación que tuvo como propósitos la discusión y obtención de nuevos resultados relacionados con el proyecto así como fortalecer la cooperación científica con el instituto politécnico nacional en México. Como evidencia de que la colaboración continua y del trabajo efectivo de la misma en diferentes temas de	Rodríguez, J. I.; <u>Uribe, E. A.</u> ; Baltazar-Méndez, M. I.; Autschbach, J.; Castillo-Alvarado, F. L.; Gutiérrez-González, I. Size evolution relativistic DFT-QTAIM study on the gold cluster complexes $\text{Au}_4\text{-S-C}_n\text{H}_{2n}\text{-S'-Au}_4'$ ($n=2-5$), <i>Chem. Phys. Lett.</i> 660 (2016) 287-294, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.08.038	Fecha de sometimiento: Julio 16 de 2016. Fecha de aprobación: Agosto 14 de 2016. Fecha de publicación en línea: Agosto 18 de 2016.	Chemical Physics Letters	Ver Anexo D en carpeta INFORME DE INVESTIGACIÓN_FO DEIN_2016_URIBE_E MILBUS.



investigación se sometió a publicación un artículo científico que fue publicado desde el 18 de agosto de 2016.				
--	--	--	--	--

14. Referencias.

- Aristizábal, A., Contreras, S., Barrabés, N., Llorca, J., Tichit, D., & Medina, F. (2011). Catalytic reduction of nitrates in water on Pt promoted Cu hydrotalcite-derived catalysts: Effect of the Pt-Cu alloy formation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 110, 58–70. doi:10.1016/j.apcatb.2011.08.024
- Bae, S., Jung, J & Lee, W. (2013). The effect of pH and zwitterionic buffers on catalytic nitrate reduction by TiO₂-supported bimetallic catalyst. *The Chemical Engineering Journal*, 232, 327–337.
- Bader, R. F. W. (1990). *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press: Oxford.
- Barrabés, N., & Sá, J. (2011). Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 1–5. doi:10.1016/j.apcatb.2011.03.011
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2011). A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 493–504. doi:10.1016/j.cej.2011.01.103
- Biegler-König, F., Schönbohm, J. y Bayles, D. J. (2001). **AIM2000--A Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules**. *Journal of Computational Chemistry*, 22, 545-595.
- Bianchi, R., Gervasio, G. y Marabello, D. (2005). The experimental charge density in transition metal compounds. *Compte.Rendus*, .8, 1392-1399.
- Castellanos, P. (2002). Medio ambiente, calidad ambiental. Universidad de Salamanca: Alquilafuente. pp. 169.
- Deganello, F., Liotta, L. F., Macaluso, a., Venezia, a. M., & Deganello, G. (2000). Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd-Cu



catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 24(3-4), 265–273. doi:10.1016/S0926-3373(99)00109-5

- Espinosa E., Alkorta I., Elguero, J. y Molins, E. (2002). From weak to strong interactions: A comparative analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-FF-Y systems. *The Journal Of Chemical Physics*, 117, 5529-5543.
- Frisch M. J. et al. (2009). GAUSSIAN 09, Revision A.02, Gaussian, Inc.: Vallingford, CT.
- González S., Loffreda D., Sautet P., Illas F. (2007). Theoretical study of NO dissociation on stepped Rh(221) and Rh Cu(221) surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 11376–11383.
- González S., Neyman K. M., Shaikhutdinov S. (2007). On the Promoting Role of Ag in Selective Hydrogenation Reactions over Pd - Ag Bimetallic Catalysts : A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 6852–6856.
- Hörold, S., Vorlop, K.-D., Tacke, T., & Sell, M. (1993). Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. *Catalysis Today*, 17(1-2), 21–30. doi:10.1016/0920-5861(93)80004-K
- Ilinitch, O. M., Cuperus, F. P., Nosova, L. V., & Gribov, E. N. (2000). Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates: operational principles and catalytic performance. *Catalysis Today*, 56(1-3), 137–145. doi:10.1016/S0920-5861(99)00270-9
- Kim, M. S., Chung, S. H., Yoo, C. J., Lee, M. S., Cho, I. H., Lee, D. W., & Lee, K. Y. (2013). Catalytic reduction of nitrate in water over Pd-Cu/TiO₂ catalyst: Effect of the strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 354–361. doi:10.1016/j.apcatb.2013.05.033
- Mendez, C. M., Olivero, H., Damiani, D. E., & Volpe, M. a. (2008). On the role of Pd β -hydride in the reduction of nitrate over Pd based catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(1-2), 156–161. doi:10.1016/j.apcatb.2008.03.019
- Ministerio de la Protección Social y Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Resolución 2115 del 2007 - Colombia. Disponible en:



- Pintar, A., Batista, J., & Levec, J. (2001a). Catalytic denitrification: Direct and indirect removal of nitrates from potable water. *Catalysis Today*, 66(2-4), 503–510. doi:10.1016/S0920-5861(00)00622-2
- Pintar, A., Batista, J., & Levec, J. (2001b). Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water. *Chemical Engineering Science*, 56(4), 1551–1559. doi:10.1016/S0009-2509(00)00382-1
- Pintar, A., Batista, J., & Mušević, I. (2004). Palladium-copper and palladium-tin catalysts in the liquid phase nitrate hydrogenation in a batch-recycle reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 52(1), 49–60. doi:10.1016/j.apcatb.2004.02.019
- Prüsse, U., Hähnlein, M., Daum, J., & Vorlop, K.-D. (2000). Improving the catalytic nitrate reduction. *Catalysis Today*, 55(1-2), 79–90. doi:10.1016/S0920-5861(99)00228-X
- Sá, J., Agüera, C. A., Gross, S., & Anderson, J. a. (2009). Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(3-4), 192–200. doi:10.1016/j.apcatb.2008.07.014
- Sá, J., & Vinek, H. (2005). Catalytic hydrogenation of nitrates in water over a bimetallic catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57(4), 247–256. doi:10.1016/j.apcatb.2004.10.019
- Soares, O. S. G. P., Órfão, J. J. M. & Pereira, M. F. R. (2011) Nitrate reduction in water catalysed by Pd-Cu on different supports. *Desalination*, 279, 367–374.
- Theologides, C. P., Savva, P. G. & Costa, C. N. (2011). Catalytic removal of nitrates from waters in a continuous flow process: The remarkable effect of liquid flow rate and gas feed composition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 54–61.
- Trujillo-Reyes, J., Peralta-Videa, J. R., & Gardea-Torresdey, J. L. (2014). Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution? *Journal of Hazardous Materials*, 280, 487–503. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.08.029

- Uribe, E. A., Daza, M. C. y Villaveces, J. L. (2010). CoHn (n=1-3): Clasical and non-clasical cobalt polyhydride. *Chemical Physics Letter*, 490. 143-147.
- Uribe, E. A., Daza, M. C., Villaveces, J. L. y Delgado, S. A. (2010). On the Nature of Copper-Hydrogen Bonding: AIM and NBO Analysis of CuHn ($1 \leq n \leq 6$) Complexes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110, 524–531.
- Vorlop, K., & Tacke, T. (1989). Klaus-Dieter Vorlop und Thomas Tacke*, 61(10), 836–837.
- Zhang, F., Jin, R., Chen, J., Shao, C., Gao, W., Li, L., & Guan, N. (2005). High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters. *Journal of Catalysis*, 232(2), 424–431. doi:10.1016/j.jcat.2005.04.014
- Zhang, X., He, H., Gao, H., & Yu, Y. (2008). Experimental and theoretical studies of surface nitrate species on Ag/Al₂O₃ using DRIFTS and DFT. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(4), 1446–1451. doi:10.1016/j.saa.2008.04.015

1. Anexos (soportes digitales de los productos publicados según compromisos consignados en el acta de inicio)

La carpeta titulada INFORME DE INVESTIGACIÓN_FODEIN_2016_URIBE_EMILBUS contiene la siguiente información:

-Anexo A Constancia de participación en el IV_Encuentro_Nacional_de_Grupos_y_Semilleros

-Anexo B Soporte de documento tipo artículo al IV_Encuentro_Nacional_de_Grupos_y_Semilleros USTA-Colombia.

-Anexo C Soporte de Documento_Publicable_Uribe_Trujillo_FODEIN_2016.doc

-Anexo C Soporte de Documento_Publicable_Uribe_Trujillo_FODEIN_2016.pdf

-Informe_Final_Proceso_Investigativo_URIBE_EMILBUS_FODEIN_2016.doc

-Informe_Final_Proceso_Investigativo_URIBE_EMILBUS_FODEIN_2016.pdf