

## ESTUDIO TEÓRICO DE LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO MATERIALES NANOPARTICULADOS DE HIERRO CEROVALENTE

ALFONSO TOBÓN L.<sup>1</sup>, FUENTE S.<sup>1</sup> Y BRANDA M.<sup>1</sup>

1: IFISUR (CONICET), Departamento de Física-Universidad Nacional del Sur  
Alem 1253, 8000, Bahía Blanca Argentina  
e-mail: [llissetteat@gmail.com](mailto:llissetteat@gmail.com); [sfuente@uns.edu.ar](mailto:sfuente@uns.edu.ar); [cabranda@criba.edu.ar](mailto:cabranda@criba.edu.ar)

**Resumen.** *En este trabajo fue evaluado el comportamiento de nanopartículas de hierro de 32, 59 y 80 átomos ( $Fe_{32}$ ,  $Fe_{59}$  y  $Fe_{80}$ ) como sustratos catalíticos, comparando sus propiedades con las correspondientes a las superficies extendidas de Fe (111) y (110). Para ello se estudiaron reacciones de adsorción y deshidrogenación del ácido arsénico ( $H_3AsO_4$ ) y arsenioso ( $H_3AsO_3$ ). Los resultados mostraron que ocurre una reducción espontánea del ácido arsénico al ácido arsenioso cuando el primero es adsorbido sobre la superficie de Fe (110). Por otro lado, la interacción del  $H_3AsO_3$  con las nanopartículas de  $Fe_{32}$  y  $Fe_{59}$  muestra también una descomposición espontánea de la molécula, situación que no ocurre en la nanopartícula de  $Fe_{80}$ . Las densidades de estado (DOS) muestran que la interacción entre el  $H_3AsO_3$  y Fe(110) se produce involucrando tanto a los orbitales p del As como a los orbitales p y d del Fe.*

**Palabras claves:** DFT, Arsénico, nanopartículas de Fe, aguas subterráneas.

### 1. INTRODUCCION

La gran contaminación existente en las aguas subterráneas con especies de arsénico, en importantes regiones de Argentina y Latinoamérica, ha impulsado fuertemente la investigación de posibles caminos para su eliminación. El arsénico (As) es uno de los elementos tóxicos más abundantes en la corteza terrestre. En nuestro país, alrededor de 4 millones de personas consumen agua con concentraciones de arsénico superiores a 10  $\mu\text{g/L}$  (límite de tolerancia recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [1] y adoptado en 2007 por el Código Alimentario Argentino [2]. Estas personas están en riesgo de contraer enfermedades relacionadas con la ingestión prolongada de dichas aguas, especialmente el hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), además de diabetes, hipertensión y neuropatías, entre otras. No existe tratamiento curativo para el HACRE, y los síntomas se manifiestan luego de un tiempo prolongado de consumo del agua con arsénico. La contaminación de agua provocada por arsénico es un serio problema en la salud pública de importancia a nivel mundial, debido al poder carcinógeno y neurotóxico del elemento [3].

En Argentina, si bien hay varias regiones arsenicales, la zona más afectada es la llanura chaco-pampeana que ocupa el centro y norte del país, adjudicándose el origen del arsénico en el agua subterránea a la presencia de ceniza y vidrio volcánico en los sedimentos loésicos de la región. Sin embargo las especies químicas más importantes en aguas naturales son  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$ , altamente solubles y estables [4]. Las formas inorgánicas (arseniatos o

arsenitos) son las más tóxicas y las más frecuentes en aguas naturales, mientras que las formas orgánicas son menos tóxicas y están presentes en los organismos vivos, especialmente en peces y moluscos [5,6].

De los dos estados de valencia del arsénico, el arsenito (As III) es el más difícil de eliminar del agua. Asimismo, el hierro o el manganeso que existen de manera natural son oxidados para formar partículas insolubles, las cuales pueden ser eliminadas por filtración. Las sales férricas y floculantes de hierro oxidado co-precipitan el arsénico para su remoción posterior a través de la filtración [7]. Es por esto que se hace necesario conocer cuáles son las formas de adsorción y también los mecanismos de reacción de estos sistemas. Se sabe que el hierro tiene una afinidad elevada y selectiva hacia el arsénico debido a la formación de fuertes complejos superficiales, además de ser buen adsorbente. Asimismo, y de acuerdo a la importancia que ha adquirido la nanotecnología, una nueva alternativa, posiblemente más eficiente es la utilización de materiales nanoparticulados de Fe. Las nanopartículas tienen un amplio uso en prácticamente todas las disciplinas de la ciencia. En catálisis, las nanopartículas metálicas han sido ampliamente utilizadas debido a que permiten la estabilización en dispersión por largos períodos de tiempo sin pérdida de actividad catalítica [8].

El objetivo general de este trabajo es describir, mediante el uso de modelos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), las interacciones que ocurren entre los ácidos arsénico y arsenioso con las superficies más estables de Fe y con diferentes nanopartículas del mismo metal. En particular, se desea estudiar la adsorción de estos ácidos sobre las superficies y nanopartículas de Fe y los mecanismos de reacción en cada sustrato con el fin de diseñar catalizadores eficientes para la remoción de arsénico de las aguas subterráneas.

## 2. METODOS COMPUTACIONALES

Para realizar los cálculos se utilizó un modelo periódico mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). La energía se calculó utilizando el potencial de intercambio y correlación PBE [9] implementado en el código VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [10-12]. Los estados de un electrón fueron expandidos en una base de ondas planas con una energía cinética de corte de 400 eV y utilizando potenciales PAW [13,14]. Estos parámetros fueron establecidos tanto para las superficies extendidas (Fe(110) y Fe(111)) como para las nanopartículas. Las superficies se representaron mediante 6 capas atómicas y con una celda (3 x 3) para evitar interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, además de considerar una región de vacío de 10 Å para salvar la interacción de las moléculas adsorbidas con la repetición periódica de la superficie en dirección perpendicular. Se usó una malla de puntos k de 2 x 2 x 1 de Monkhorst-Pack [15]. En el caso de las nanopartículas se utilizó un punto Gamma.

Para obtener los estados de transición (ET) de las reacciones estudiadas se utilizó el método Climbing-image Nudged Elastic Band (CI-NEB) [16]. Todos los estados de mínima energía y estados de transición fueron confirmados llevando a cabo cálculos de frecuencia vibracional. La densidad de estados (DOS) se calculó proyectando la función de onda sobre funciones de armónicos esféricos de tipo p y d con los radios recomendados por los autores del código VASP.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Sitios de adsorción

En la Tabla 1 se muestran las  $E_{\text{ads}}$  de  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  en las superficies (111) y (110) y en la tabla 2 las  $E_{\text{ads}}$  de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  en las mismas superficies y en las tres nanopartículas estudiadas.

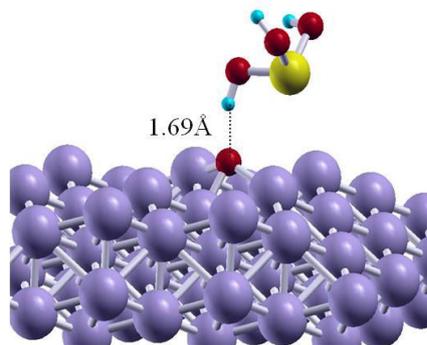
Adsorbato $\text{H}_3\text{AsO}_4$	Energías de adsorción eV	
	Sup (111)	Sup (110)
<b>Top</b>	-1.11	4.43
<b>Bridge (1)</b>	-2.72	-3.13
<b>Bridge (2)</b>	-3.06	-

**Tabla 1.** Energía de adsorción de  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  en superficies.

Adsorbato $\text{H}_3\text{AsO}_3$	Energías de adsorción eV				
	Sup (111)	Sup (110)	$\text{Fe}_{32}$	$\text{Fe}_{59}$	$\text{Fe}_{80}$
<b>Top</b>	-2.65	-2.01	-3.11	-3.03	-1.71
<b>Bridge</b>	-3.7	-	-	-	-

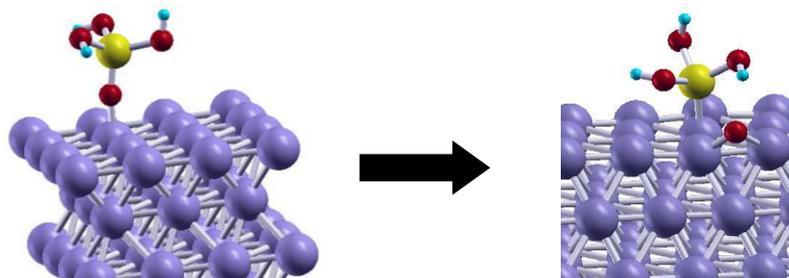
**Tabla 2.** Energía de adsorción  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  en superficies y nanopartículas.

De acuerdo a los resultados obtenidos los sitios más favorables para la adsorción del ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) en Fe (111) son dos sitios bridge (se refiere a posicionar el ácido entre dos átomos de Fe adyacentes) (ver tabla 1). En el sitio Top (se refiere a posicionar el ácido sobre el átomo de Fe) el  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  se adsorbe uniéndose con el átomo de O (no hidroxilado) a un átomo de Fe superficial, sin perder la configuración original de la molécula. Sin embargo, en ambos sitios bridge, el  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  se reduce a  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . En el sitio Bridge (2) se forma un puente H entre el H del ácido y el O que está oxidando a la superficie (ver Figura 1).



**Figura 1.** Adsorción de  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  en un sitio Bridge (2) Fe(111).

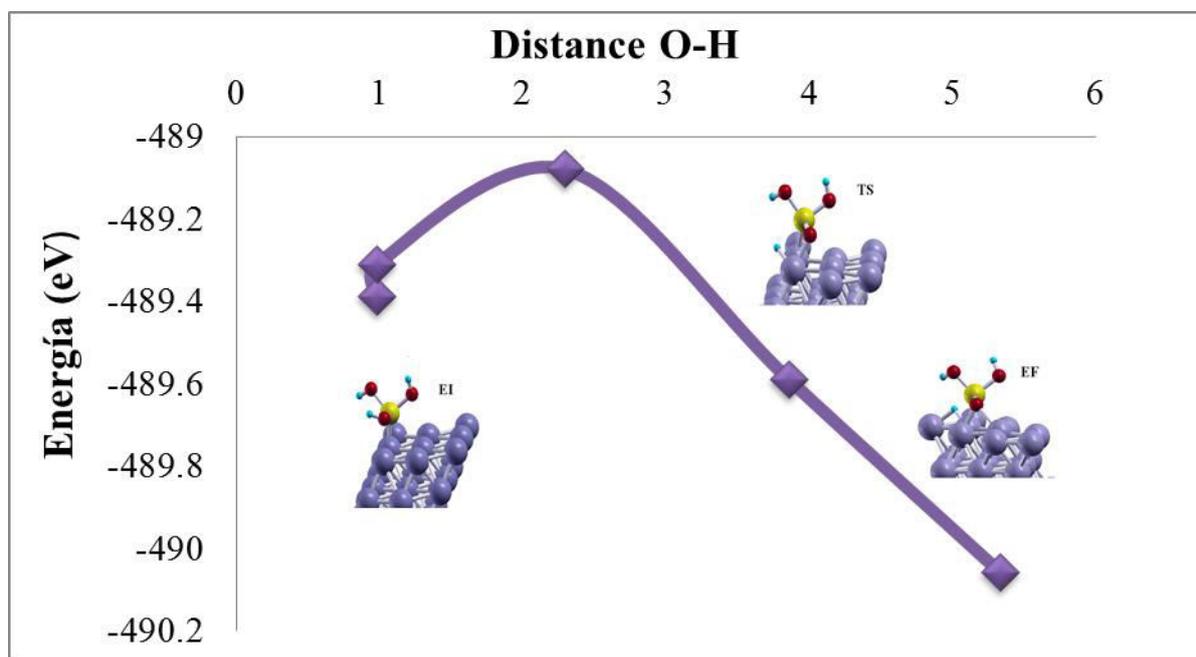
En la superficie Fe (110) también ocurre una reducción espontánea de este ácido en ácido arsenioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) (ver Figura 2).



**Figura 2.** Adsorción y reducción de  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  a  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  Fe (110).

### 3.2 Deshidrogenación del ácido arsenioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ )

A partir de estos resultados se decidió estudiar la interacción de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  con diferentes substratos de Fe, seguida de su primera deshidrogenación.

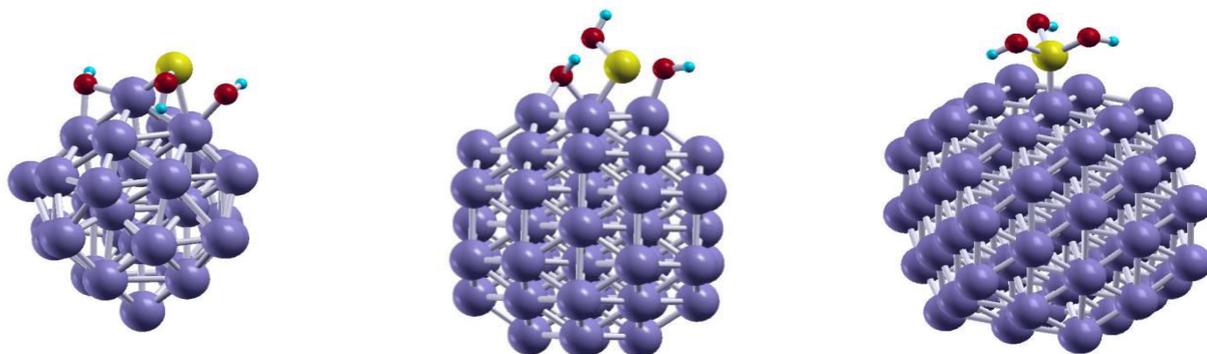


**Figure 3.** Perfil energético de la primer deshidrogenación de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  en Fe (110).

El estudio de los estados de transición en las reacciones químicas permite conocer qué tipo de enlaces dentro de los sistemas en estudio sufren ruptura y cuales son aquellos que dan paso a los nuevos enlaces involucrados en los productos. Este tipo de información nos permite también conocer las energías a las cuales surgen estos eventos. En el caso de esta primer deshidrogenación se observa la ruptura del enlace O–H y la aparición de un nuevo enlace entre el O y un Fe de la superficie y también entre el H y otro Fe vecino (ver Figura 3). Hallamos una  $E_{\text{reac}} = -0,67$  eV y energía de activación  $E_{\text{act}} = 0,31$  eV. Como predice la teoría de Bronsted, Evans y Polanyi [17], para una energía de reacción exotérmica, corresponde una barrera de energía pequeña.

### 3.3 Adsorción del $\text{H}_3\text{AsO}_3$ en las diferentes nanopartículas de Fe

En las nanopartículas más pequeñas,  $\text{Fe}_{32}$  y  $\text{Fe}_{59}$ , la adsorción de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  va acompañada de la oxidación y ruptura de la molécula adsorbida, mostrando la gran reactividad que tienen este tipo de sistemas pequeños. Sin embargo, en el caso de la nanopartícula de 80 átomos la molécula de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  conserva su configuración inicial y es adsorbida en un sitio top.

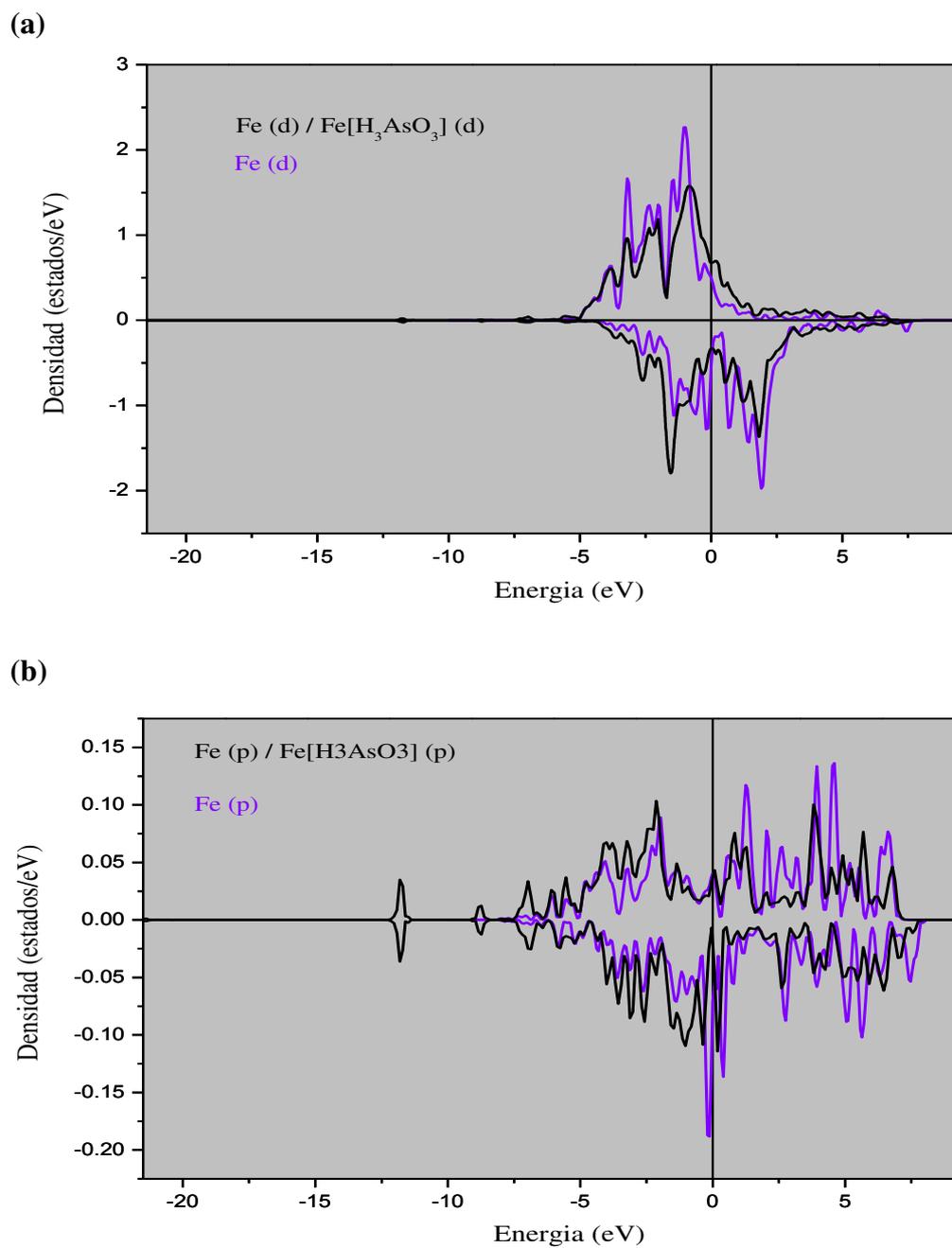


**Figura 4.** Adsorción de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  en  $\text{Fe}_{32}$ ,  $\text{Fe}_{59}$  y  $\text{Fe}_{80}$ .

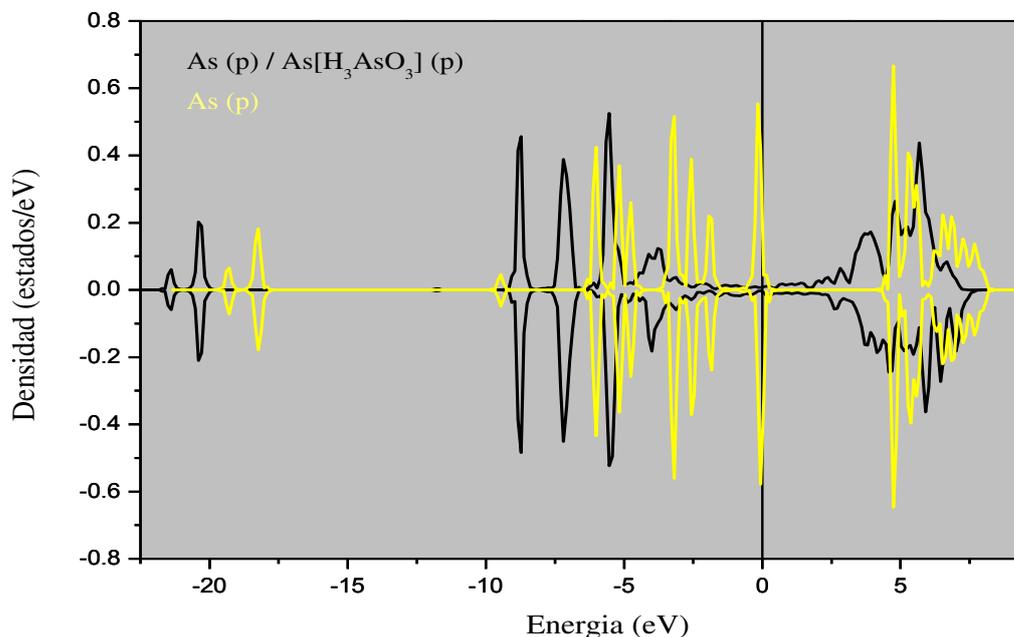
### 3.4 Densidades de estados (DOS)

Fueron analizadas las densidades de estado correspondientes a los orbitales p y d del átomo de Fe que interactúa con el  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y la DOS para el orbital p del átomo de As.

En la Figura 5(a) se puede apreciar que la banda d del Fe experimenta un ensanchamiento cuando se adsorbe el ácido, con respecto a la superficie limpia. Además, también se observa un cambio apreciable en la DOS proyectada del orbital p (ver Figura 5(b)). En la Figura 6 se muestra también un cambio importante entre la DOS proyectada del orbital p del As, libre y adsorbido en Fe(110). Podemos entonces concluir que la interacción entre el átomo superficial de Fe y el As del ácido se produciría tanto con los orbitales de tipo p como d del metal.



**Figura 5.** Densidades de estados de los orbitales (a) d y (b) p correspondientes al átomo de Fe que interacciona con el As. La línea lila corresponde a la superficie limpia (110) y la línea negra a la misma superficie con  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .



**Figura 6.** Densidad de estados del orbital p correspondiente al átomo de As, la línea amarilla corresponde a la molécula libre y la línea negra a la molécula de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  adsorbida en Fe(110).

#### 4. CONCLUSIONES

- Se estudiaron las reacciones de adsorción y deshidrogenación del ácido arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) y arsenioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) sobre superficies y nanopartículas de Fe. Se pudo observar una reducción espontánea del ácido arsénico hacia ácido arsenioso cuando el primero es adsorbido sobre ambas superficies: (110) y (111).
- La interacción del ácido arsenioso con las nanopartículas de  $\text{Fe}_{32}$  y  $\text{Fe}_{59}$  muestra también una descomposición espontánea de la molécula.
- Cabe destacar la alta reactividad de las nanopartículas pequeñas, por lo cual podrían ser muy eficientes para eliminar el arsénico del agua.

#### REFERENCIAS

- [1] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality (3<sup>a</sup> edición), Vol. 1. Recommendations. Geneva: WHO. (2004).
- [2] Código Alimentario Argentino. Capítulo XII: Bebidas hídricas, agua y agua gasificada.

- 
- Artículos 982 al 1079. Ley 18284. Decreto 2126/71. (2007).
- [3] Litter MI (ed.). Resultados finales del Proyecto OEA/AE141: investigación, desarrollo, validación y aplicación de tecnologías solares para la potabilización de agua en zonas rurales aisladas de América Latina y el Caribe. Buenos Aires: OEA. (2006).
- [4] Bocanegra OC, Bocanegra EM, Alvarez AA, “Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud”, *Groundwater and Human Development*. (2002)
- [5] Mandal B, Suzuki K., “Arsenic round the world: a review”, *Talanta*. Vol. 58, 201-235, (2002).
- [6] Vahter M., “Mechanisms of arsenic biotransformation”. *Toxicology*, 181-182:211-217, (2002).
- [7] Darin St. Germain, P.E. y Di Benedetto, P. “Opciones para la eliminación del Arsénico”. *Agua Latinoamericana*, Vol. 5(2), 18-19, (2005).
- [8] Moores, A., Goettmann, F., “The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications”. *New J. Chem*. Vol. 30, 1121-1132, (2006).
- [9] Perdew, J., Burke, K., Ernzerhof, M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, 3865–3868, (1996).
- [10] Kresse, G., Hafner, J., “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B*, Vol. 47, 558–561, (1993).
- [11] Kresse, G., Hafner, J., “Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals”, *Phys. Rev. B*, Vol. 48, 13115–13118, (1993).
- [12] Kresse, G., Hafner, J., “Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal\char21amorphous-semiconductor transition in germanium”, *Phys. Rev. B*, Vol. 49, 14251–14269, (1994).
- [13] Blöchl, P., *Phys. Rev. B*, Vol. 50, 17953–17979, (1994).
- [14] Kresse, G., Joubert, D., *Phys. Rev. B*, Vol. 59, 1758–1775, (1999).
- [15] Monkhorst, H., Pack, J., *Phys. Rev. B*, Vol. 13, 5188-5192, (1976).
- [16] Kresse, G., Marsman, M., Furthmüller, J.,; *Manual VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package)*, Computational Materials Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, Sensengasse 8/12, A-1090 Wien, Austria.
- [17] Brönsted, J., *Chem. Rev.*, Vol.5, 231–338, (1928).