



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

**TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS
MATERIALES**

*“Estudio teórico de la adsorción y reacción de especies de
arsénico sobre nanopartículas de Fe y bimetálicas de
Fe/Me, Me: Pd, Cu, Ni ”*

Licenciada Leslie Lissette Alfonso Tobón

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2019

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física e IFISUR, durante el periodo comprendido abril del 2015 y Diciembre del 2019, bajo la dirección de la Doctora María Marta Branda, Investigadora Independiente del CONICET.

Lic. Leslie Lissette Alfonso Tobón



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el .../.../..... , mereciendo la calificación de(.....)

Agradecimientos

Quiero empezar agradeciendo principalmente a la Dra. María Marta Branda por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado bajo su dirección. Tanto en la parte académica como personal fue una excelente guía, ya que siempre tuvo la mejor disposición para que nuestro trabajo de investigación se realizara de la mejor manera.

Por otro lado, quiero agradecerle al CONICET por otorgarme el financiamiento económico para llevar a cabo esta investigación. También agradecerle a la Universidad Nacional del Sur (UNS) como al departamento de Física por brindarme un sitio de trabajo, así como las herramientas necesarias para doctorarme.

Agradezco al plantel docente con el cual tuve la oportunidad de realizar los cursos de posgrado por todo lo enseñado durante este tiempo, así como a todos los integrantes del grupo de investigación de Materiales y sistemas catalíticos.

Por último, quiero agradecerle a mis familiares y amigos por todo el cariño y apoyo que me brindaron durante estos 5 años, la verdad que fue de mucha ayuda cada palabra y gesto de ánimo que siempre estuvieron dispuestos a ofrecerme.

Resumen

En esta tesis se realiza un estudio teórico de la adsorción de especies de arsénico sobre clusters y nanopartículas metálicas de hierro cero-valente (Fe^0) e hidroxiladas, como material adsorbente. También se estudia el efecto sobre las propiedades adsorptivas que tienen las impurezas de otros metales. Se consideran fenómenos vinculados a procesos superficiales tales como: adsorción, reacción, y el reordenamiento estructural de los átomos luego de las interacciones. Con el objetivo de evaluar los fenómenos a nanoescala, se estudian inicialmente las superficies extendidas de Fe^0 más estables, (111) y (110), y se identifican las más reactivas, así como diferente tamaño de partículas y la combinación de éstas con tres metales (Cu, Ni y Pd). El estudio se centra en las propiedades electrónicas, geométricas y moleculares, caracterizando el tipo de interacción presente entre los sustratos y los adsorbatos, utilizando herramientas de simulación molecular. Haciendo uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), se puede observar cómo el ácido arsénico (H_3AsO_4) se reduce espontáneamente en ambas superficies extendidas de hierro, produciendo ácido arsenioso (H_3AsO_3) y oxidando la superficie del metal. También se evalúa el efecto que tiene la inclusión explícita de grupos hidroxilo y moléculas de agua en la formación de los complejos superficiales, tanto con los ácidos como con sus especies disociadas, con el objeto de simular las propiedades de estas partículas en agua. Para concluir, se analizan clusters bimetalicos de 32 átomos con dopantes superficiales de Cu, Ni y Pd y nanopartículas bimetalicas *core-shell* de 80 átomos. Hemos encontrado características muy peculiares en estos sistemas debido a que la adición de una segunda especie de metal afecta la densidad electrónica y, por lo tanto, los fenómenos de adsorción/desorción.

Palabras claves: Hierro cero-valente, Fe (110) y Fe (111), transferencia de carga, DFT, H_3AsO_3 , nanopartículas bimetalicas.

Abstract

The study of the As species adsorption on zerovalent iron (Fe^0) and hydroxylate particles of different sizes is carried out from theoretical simulations. The effect on the adsorptive properties of metal impurities (Cu, Ni and Pd) is also studied. Phenomena linked to surface processes such as adsorption, reaction, and structural rearrangement of atoms after interactions, are considered. In order to evaluate the nanoscale phenomena, the most stable extended Fe0 surfaces, (111) and (110), are initially studied, and the most reactive one is identified. Afterwards, different particle sizes and the combination of these with three metals (Cu, Ni and Pd) are analyzed. This work has been focalized on electronic, geometrical and molecular properties, characterizing the type of interactions between substrates and adsorbates, using molecular simulation tools. Using the Density Functional Theory (DFT), it is observed how arsenic acid (H_3AsO_4) is spontaneously reduced on both extended iron surfaces, producing arsenious acid (H_3AsO_3) and oxidizing the metal surface. The effect of the explicit inclusion of hydroxyl groups and water molecules in the surface complexes formation, both with acids and their dissociated species, is also evaluated in order to simulate the properties of these particles in water. Finally, bimetallic clusters of 32 atoms with surface dopants of Cu, Ni and Pd atoms and bimetallic core-shell nanoparticles of 80 atoms are analyzed. Peculiar characteristics are found in these systems due to the addition of a second kind of metal significantly affects the electronic density of the surface and, therefore, the phenomena of adsorption / desorption.

Keywords: zerovalent iron (ZVI), Fe (110) y Fe (111), charge transfer, DFT, H_3AsO_3 , bimetallic nanoparticles.

Índice General

<i>Resumen</i>	v
<i>Abstract</i>	vii
Tópicos explorados en esta tesis.....	xiv
1. Introducción General	1
1.1. Rol de las especies de arsénico como contaminante	3
1.1.1. Especies de arsénico (As).....	3
1.2. Métodos utilizados en la eliminación de arsénico	4
1.2.1. Hierro cero-valente nanoparticulado	4
1.3. La nanotecnología en los fenómenos de adsorción	6
1.4. Química teórica y computacional aplicada al estudio de la adsorción de arsénico	9
2. Métodos Computacionales	10
2.1. Introducción al formalismo de los métodos mecano cuánticos	10
2.1.1. Ecuación de Schrödinger	11
2.1.2. Teoría del funcional de la densidad.....	13
2.1.3. Catálisis heterogénea y su alianza con la DFT	16
2.1.4. DFT en sistemas extendidos y método de la supercelda	16
3. Una nueva mirada sobre los materiales basados en nZVI	20
3.1. Antecedentes y motivación.....	20
3.2. Detalles Computacionales	21
3.3. Propiedades magnéticas y electrónicas de la adsorción de especies contaminantes de arsénico sobre superficies de nZVI: “Buscando un catalizador alternativo”.....	24
3.4. Resultados y discusión	24
3.4.1. Superficies extendidas de Fe (110) y Fe (111).	24
3.4.2. Adsorción del H_3AsO_4	24
3.4.3. Adsorción de H_3AsO_3	27
3.4.4. Adsorción de H_3AsO_3 en clusters de hierro cero-valente (Fe_{32} , Fe_{59}) y nanopartículas (NP80, NP113) de tamaño creciente:	28
3.4.5. Total DOS y PDOS para Fe (110), cluster Fe_{32} y nanopartícula NP80.....	32
3.4.6. Diferencia de la densidad electrónica total para Fe (110), Fe_{32} y NP80	42
3.4.7. Transferencia de carga entre el adsorbato y Fe (110), Fe_{32} y NP80.....	43
3.5. Conclusiones.....	47

4. Efecto de la hidroxilación y solvatación sobre la reactividad de nZVI en la adsorción y descomposición de especies de arsénico	49
4.1. Antecedentes y motivaciones	49
4.2. Detalles computacionales	51
4.3. Resultados y discusión	53
4.3.1. Adsorción de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 en la superficie (110) hidroxilada e hidratada	53
4.3.2. Adsorción de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 en la superficie (111) hidroxilada e hidratada.	55
4.3.3. Adsorción de H_3AsO_3 en clusters y una nanopartícula de nZVI hidroxilados e hidratados	57
4.3.4. Propiedades vibracionales de los compuestos de nZVI hidroxilados e hidratados	60
4.3.5. Propiedades electrónicas del cluster de 32 átomos en presencia de $-OH+H_2O$	61
4.4. Mecanismo de reacción del H_3AsO_3 en el cluster de 32 átomos hidroxilado	65
4.5. Conclusiones.....	67
5. Predicción de la capacidad de adsorción de nanopartículas de hierro con impurezas metálicas (Cu, Ni y Pd) para la remoción de arsénico: Un estudio DFT.....	69
5.1. Introducción.....	69
5.1.1. Materiales Bimetálicos	69
5.1.2. Compuestos nanoparticulados de hierro modificado con impurezas metálicas para la adsorción de arsénico.....	71
5.2. Método y modelos de cálculo.....	73
5.3. Resultados y Discusión.....	76
5.3.1. Adsorción de H_3AsO_3 sobre clusters de Fe con impurezas de: Cu, Ni y Pd	76
5.3.2. Adsorción del H_3AsO_3 sobre nanopartículas (NP) bimetálicas <i>core-shell</i>	84
5.3.3. Análisis de la estructura electrónica de la nanopartícula cFe/sNi	87
5.4. Conclusiones.....	94
6. Conclusiones Generales	95
7. Referencias.....	97
Publicaciones realizadas	108

Índice de Figuras

Figura 1.1. Moléculas de ácidos de arsénico: (a) H_3AsO_4 y (b) H_3AsO_3 . Esfera amarilla: átomo de arsénico, esferas rojas: átomos de oxígeno y esferas azules: átomos de hidrógeno.	3
Figura 1.2. Estructura cristalina BCC del Fe bulk.....	5
Figura 1.3. Diferentes planos cristalinos de los materiales nanoestructurados.	7
Figura 1.4. Superficies extendidas de hierro, (a) Fe (111) y (b) Fe (110).	7
Figura 1.5. Clusters esféricos de hierro Fe_n con $n= 32$ y 59 átomos, (a) Fe_{32} y (b) Fe_{59}	8
Figura 1.6. Nanopartículas de hierro cerovalente N_{pn} , con $n= 80$ y 113 átomos. (a) NP80 y (b) NP113.	8
Figura 3.1. Imagen de microscopia de transmisión electrónica de nZVI mostrando su estructura core-shell.....	21
Figura 3.2. Adsorción de H_3AsO_4 sobre los sitios activos de la superficie Fe (111) (a) T y (b) B.....	26
Figura 3.3. Adsorción de H_3AsO_4 sobre los sitios activos de la superficie Fe (110) (a) T/H y (b) H.....	27
Figura 3.4. Adsorción de H_3AsO_3 sobre los sitios (a) T de Fe (110) y (b) B de Fe (111).	28
Figura 3.5. Adsorción y descomposición del H_3AsO_3 sobre los clusters de (a) Fe_{32} , (b) Fe_{59} . Adsorción de H_3AsO_3 sobre nanopartículas de Fe (c) NP80, (d) NP113.	30
Figura 3.6. Total DOS para los tres sistemas estudiados de Fe: (a) Fe (110), (b) Fe_{32} y (c) NP80.	33
Figura 3.7. PDOS de los estados p del hierro no interactuantes (línea verde) e interactuando con el ácido (línea negra). (a) Fe (110), (b) Fe_{32} y (c) NP80.....	35
Figura 3.8. PDOS de los estados d del hierro no interactuantes (línea violeta) e interactuando con el ácido (línea negra). (a) Fe(110), (b) Fe_{32} y (c) NP80.....	36
Figura 3.9. PDOS de los estados p y d del hierro y p del arsénico para (a) Fe (110), (b) Fe_{32} y (c) NP80 ubicando la molécula de H_3AsO_3 a una distancia de 6Å	38

Figura 3.10. PDOS de la superficie limpia Fe(110) e interaccionado con el ácido Fe(110)/ H ₃ AsO ₃ para los estados (a) d(xz), (b) d(yz) y (c) d(z ²).....	39
Figura 3.11. PDOS del cluster limpio Fe ₃₂ e interaccionado Fe ₃₂ / H ₃ AsO ₃ para los estados (a) d(x ² -y ²) y (b) d(xy).....	40
Figura 3.12. PDOS de la nanopartícula limpia NP80 e interaccionando NP80/H ₃ AsO ₃ para los estados (a) d(xz), (b) d(yz) y (c) d(z ²).....	41
Figura 3.13. Diferencia de la densidad electrónica de: (a) Fe(110)/H ₃ AsO ₃ - Fe(110) - H ₃ AsO ₃ , (b) NP80/H ₃ AsO ₃ - NP80 - H ₃ AsO ₃ . Los diagramas de contorno se dibujaron trazando un plano perpendicular a la superficie. Los átomos de Fe corresponden a la primera capa del sustrato. Valores máximos de Δρ en rojo y los valores mínimos de Δρ en azul. Los valores de los diagramas de contorno se establecieron en 0.0015 e bohr ⁻³	43
Figura 4.1. Adsorción de (a) H ₃ AsO ₄ y (b) H ₃ AsO ₃ sobre la superficie de Fe (110) hidroxilada.....	54
Figura 4.2. Estructuras optimizadas de los ácidos (a) H ₃ AsO ₄ y (b) H ₃ AsO ₃ , adsorbidos en la superficie de Fe (110) en presencia de -OH+H ₂ O.	54
Figura 4.3. Adsorción de (a) H ₃ AsO ₄ y (b) H ₃ AsO ₃ sobre la superficie de Fe (111) hidroxilada.....	56
Figura 4.4. Estructuras optimizadas de las moléculas de ácido (a) H ₃ AsO ₄ y (b) H ₃ AsO ₃ , adsorbidos en la superficie de Fe (111) cubierta por -OH+H ₂ O.....	56
Figura 4.5. Adsorción de H ₃ AsO ₃ sobre Cs y NP de (a) Fe ₃₂ , (b) Fe ₅₉ y (c) NP80, hidroxilados.....	58
Figura 4.6. Adsorción de H ₃ AsO ₃ sobre Cs y NP de (a) Fe ₃₂ , (b) Fe ₅₉ y (c) NP80, hidroxilados e hidratados.....	59
Figura 4.7. PDOS de los (a) Fe ₁ y Fe ₂ antes y después de interaccionar con el ácido, (b) hibridación y formación de los orbitales moleculares entre los Fe ₁ , Fe ₂ y O-As y (c) distribución de la diferencia de carga eléctrica alrededor de los átomos del C después de la adsorción de H ₃ AsO ₃ . Color azul (rojo) acumulación de carga e (perdida de electrones)...	64
Figura 4.8. Primera desprotonación del H ₃ AsO ₃ sobre Fe ₃₂ hidroxilado.	66
Figura 5.1. Adsorción de H ₃ AsO ₃ (a) configuración semi-disociada (SD) y (b) completamente disociada (CD) en el cluster Fe ₃₂ puro. Esferas grandes rojas: átomos de Fe, esferas pequeñas rojas: átomos de O, esfera amarilla: átomo de As y esferas azules: átomos de hidrogeno.	77

Figura 5.2. Adsorción de H_3AsO_3 sobre clusters (a) $Fe_{31}Cu_E$, (b) $Fe_{31}Ni_E$ y (c) $Fe_{31}Pd_E$
Esferas grandes rojas: átomos de Fe, esferas pequeñas rojas: átomos de O, esfera amarilla:
átomo de As y esferas azules: átomos de hidrógeno. 78

Figura 5.3. Adsorción de H_3AsO_3 sobre clusters (a) $Fe_{31}Cu_K$, (b) $Fe_{31}Ni_K$ y (c) $Fe_{31}Pd_K$.
Esferas grandes rojas: átomos de Fe, esfera marrón: átomo de Cu, esfera gris: átomo de Ni,
violeta claro: átomo de Pd, esferas pequeñas rojas: átomos de O, esfera amarilla: átomo de
As y esferas azules: átomos de hidrogeno. 79

Figura 5.4. Interacciones de Van der Waals (E_{vdw}) y energías de adsorción de H_3AsO_3
totales (E_{ads}) en Cs puros y dopados. 80

Figura 5.5. Optimización de H_3AsO_3 adsorbido sobre NPs core-shell formadas por 80
átomos (NP80). (a) cCu/sFe, (b) cNi/sFe, (c) cFe/sCu y (d) cFe/sNi. Esferas rojas grandes:
átomos de Fe, esferas grises: átomos de Ni, esferas marrones: átomos de Cu, esferas
pequeñas rojas: átomos de O, esfera amarilla: átomo de As y esferas azules: átomos de
hidrógeno. 85

Figura 5.6. Diferencia de densidad de carga electrónica total, $\Delta\rho=\rho(H_3AsO_3-cFe/sNi)-$
 $\rho(H_3AsO_3)-\rho(cFe/sNi)$ para la NP de cFe/sNi. Las regiones rojas representan valores
positivos (disminución de la densidad electrónica) y las regiones azules valores negativos
(aumento de la densidad electrónica). 88

Figura 5.7. Densidad de estado proyectada (PDOS) para a) Ni5 (d), As (s) y As (p) después
de la interacción ácido-NP y b) Ni5 (d) para nanopartículas limpias, c) Ni5 (sp), As (s) y
As (p) después de la interacción ácido-NP y d) Ni5 (sp) para nanopartículas limpias. 90

Figura 5.8. Densidad de estado proyectada (PDOS) para a) Ni9 (d), antes y b) Ni9 (d), O (s)
y O (p) después de la interacción con el ácido, c) Ni9 (sp), antes y d) Ni9 (sp), O (s) y O
(p) después de la interacción. 92

Figura 5.9. Energía de adsorción versus centro de la banda d para las NPs core-shell
(cFe/sNi, cFe/sCu, cFe/sNi, cFe/sNi) y la NP de Fe80. 93

Índice de Tablas

Tabla 3.1. Energías de adsorción (eV) de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 sobre las superficies extendidas Fe (111) y Fe (110). Las contribuciones de van der Waals se muestran entre paréntesis.	25
Tabla 3.2. Energías de adsorción y parámetros geométricos significativos para la adsorción de H_3AsO_3 sobre partículas de Fe_n con n: 32, 59, 80 y 113.	28
Tabla 3.3. Cargas atómicas de Bader (Q) y Momentos Magnéticos (MM) (μB) para los átomos superficiales de la superficie extendida Fe (110) y el átomo de As del ácido comparado con los mismos parámetros cuando el ácido es adsorbido.....	45
Tabla 3.4. Cargas atómicas de Bader (Q) y Momentos Magnéticos (MM) (μB) para los átomos superficiales del cluster de Fe_{32} y el átomo de As del ácido comparado con los mismos parámetros cuando el ácido es adsorbido.....	45
Tabla 3.5. Cargas atómicas de Bader (Q) y Momentos Magnéticos (MM) (μB) para los átomos superficiales de la nanopartícula de hierro NP80 y el átomo de As del ácido comparado con los mismos parámetros cuando el ácido es adsorbido.....	46
Tabla 4.1. Energías de adsorción (eV) de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 sobre la superficie extendida Fe (110) hidroxilada. Longitudes de enlace y contribuciones de van der Waals mostradas entre paréntesis.	55
Tabla 4.2. Energías de adsorción (eV) de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 sobre la superficies extendida de Fe(111) hidroxilada y solvatadas $-\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$. Contribuciones de van der Waals mostradas entre paréntesis y longitudes de enlace.	57
Tabla 4.3. Energía de adsorción (eV) de H_3AsO_3 sobre Fe_{32} , Fe_{59} y NP80 nZVI hidroxilados e hidratados. Distancias de enlace y contribuciones de van der Waals mostradas entre paréntesis.	59
Tabla 4.4. Frecuencias de vibración de estiramiento (en cm^{-1}) de la adsorción H_3AsO_3 sobre los compuestos de nZVI hidroxilados y en presencia ($\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$).	60
Tabla 4.5. Cargas de Bader para el Fe_{32} con $-\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	62
Tabla 5.1. Energías de adsorción (E_{ads}), interacciones de Van der Waals (E_{vdw}) y principales parámetros geométricos de la adsorción de ácido arsenioso. SD: Configuración final semi-	

disociada y CD: Configuración final completamente disociada para el Fe puro del cluster y con sustitución de especies dopants como: Ni, Cu y Pd en un vértice (K)^a y en un borde (E)^b del sustrato..... 76

Tabla 5.2. Cargas atómicas de Bader (Q) y momentos magnéticos (MM) del cluster de hierro antes y después de la adsorción del ácido (CD)..... 81

Tabla 5.3. Cargas atómicas de Bader (Q) y momentos magnéticos (MM) del cluster de hierro con un átomo de Ni dopante en un borde, antes y después de la adsorción del ácido (CD)..... 82

Tabla 5.4. Función trabajo para los valores del Fe puro y los Cs dopados. 83

Tabla 5.5. Energías de adsorción (E_{ads}) y energías de Van der Waals (E_{vdw} entre paréntesis) para las nanopartículas core-shell con núcleos de Fe: cFe/sCu y cFe/sNi, y con superficies con Fe: cCu/sFe y cNi/sFe. Principales parámetros geométricos. 86

Tabla 5.6. Cargas atómicas de Bader (Q) y momentos magnéticos (MM) de los átomos involucrados en los procesos de adsorción del H_3AsO_3 sobre la NP cFe/sNi..... 87

Tabla 5.7. Población electrónica de los átomos de Ni que interactúan con los átomos del adsorbato (As y O) antes y después de la adsorción de H_3AsO_3 en la NP cFe/sNi5..... 89

Tópicos explorados en esta tesis

En el primer capítulo se formaliza una breve introducción sobre el material nanoparticulado a estudiar, así como la implicancia que tiene la nanotecnología y la química computacional en los procesos de catálisis heterogénea.

En el capítulo 2 se detallan los métodos de la mecánica cuántica, los modelos matemáticos y el software que se utiliza para calcular las propiedades físicas y químicas en este trabajo.

En el capítulo 3 se hace énfasis en el estudio de los orbitales atómicos que mayor influencia tienen en la formación de orbitales moleculares entre el sustrato y el adsorbato. Se evalúan las superficies extendidas más estables presentes en los nanomateriales de hierro cero-valente, caracterizando los sitios de más alta simetría que participan de la unión. También se tiene en cuenta la transferencia de carga entre los sistemas, los momentos magnéticos y las energías de adsorción.

En el capítulo 4 se evalúa el efecto de solvente explícito para “simular” un sistema más realista y la influencia del pH en la adsorción del H_3AsO_3 . Por lo tanto, se analiza la inclusión de moléculas de agua y grupos hidroxilos en las superficies y nanosistemas de hierro cero-valente, para caracterizar por medio de las frecuencias vibracionales los complejos superficiales formados.

En el capítulo 5 se estudia cómo afectan las impurezas metálicas a las propiedades adsorptivas de las partículas de Fe, al combinar dos átomos metálicos para la captación de contaminantes. Se estudia un parámetro catalítico novedoso como es la posición del centro de la banda d, siendo éste un descriptor fundamental para caracterizar la reactividad de los materiales bimetalicos, relacionándolo con las energías de adsorción. Se tiene en cuenta, además, la transferencia de carga y los parámetros geométricos.

Capítulo 1

1. Introducción General

El uso de compuestos nanoparticulados se ha implementado exponencialmente. Su estudio en las últimas décadas, ha permitido comprender una variedad de propiedades de intereses múltiples explorando específicamente el diminuto mundo de los electrones. El uso de los postulados de la mecánica cuántica en la ciencia de las superficies, permite profundizar en las propiedades electrónicas, estructurales y geométricas de las nanopartículas. La importancia de estudiar nanomateriales radica en que se puede entender la química de estos compuestos desde una perspectiva más amplia, ya que sus propiedades cuentan con efectos mecano cuánticos destacados a medida que disminuye el tamaño del material. Como bien se sabe, el tamaño, la forma, la distribución atómica y el área superficial, son las características más importantes de estos materiales, ya que dependiendo de cómo se combinen estas características intrínsecas del material, su aplicación puede ser direccionada hacia los diferentes campos de la ciencia y la tecnología.

La catálisis heterogénea ha incorporado el uso de nanopartículas, ya que se ha comprobado que potencializan y mejora la actividad, reactividad y selectividad de los catalizadores utilizados en la adsorción y degradación de contaminantes.

La problemática que representa la desproporción de la concentración de algunos elementos y compuestos en el medio ambiente (producto de actividades naturales y humanas), acelera la búsqueda de soluciones para mitigar la contaminación y el daño que genera en los seres vivos. Es importante hacer mención del papel que desempeña el entendimiento de los fenómenos de adsorción y la comprensión de sus mecanismos de reacción. La captación de sustancias nocivas involucra interacciones entre adsorbatos (contaminante) y sustratos (catalizador), formación y ruptura de enlaces, más toda la cinética y dinámica que se experimenta en este tipo de procesos.

Para profundizar en esta temática y explicar los fenómenos que están en juego, es necesario adentrarse en el mundo de los metales de transición como posibles sustratos. Los metales de transición y sus óxidos son conocidos por ser usados como materiales adsorbentes. La estructura electrónica de estos compuestos es muy llamativa para ser explorada utilizando técnicas mecano-cuánticas ya que éstas explican por medio de la física de la materia condensada y de superficies, el comportamiento de las subpartículas y su rol en los enlaces químicos. Los programas de cálculo de estructura molecular, contienen métodos matemáticos muy variados los cuales permiten comprender propiedades moleculares que no son triviales de identificar haciendo uso de los experimentos. Es por tal razón que surge el interés de utilizar la química computacional como herramienta, ya que es muy práctica al momento de percibir fenómenos químicos llevados a cabo en los procesos de adsorción.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente en este capítulo se describen las motivaciones existentes para el estudio de las propiedades catalíticas de nanopartículas de hierro cero-valente usadas para la captación de especies de arsénico. Posteriormente, se estudió la estructura y las propiedades electrónicas de dichos materiales. Finalmente, repasaremos los conceptos de adsorción y aquellos que conciernen a las propiedades electrónicas, estructurales y geométricas; herramientas necesarias para el estudio de los capítulos posteriores.

1.1. Rol de las especies de arsénico como contaminante

1.1.1. Especies de arsénico (As)

Varios compuestos inorgánicos de arsénico se han caracterizado por su alta toxicidad presente tanto en aguas superficiales como subterráneas. Por esta razón, muchos investigadores se han centrado en identificar cómo reaccionan las diferentes especies en diferentes condiciones físicas y químicas. Este metaloide invade una gran parte de los efluentes que consumen las poblaciones más vulnerables de América Latina y Asia. Estos dos continentes^{1,2} son los más afectados por este contaminante, causando enfermedades graves como HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico), en personas que han consumido las aguas envenenadas. En realidad, aunque este problema ha sido ampliamente estudiado, es necesario continuar buscando materiales más eficientes para eliminar esta especie del agua para consumo humano.

Se sabe que la principal fuente de contaminación por arsénico (As) en las aguas subterráneas se debe a la actividad volcánica³. La movilidad y toxicidad de As dependen del compuesto que forma y de su estado de oxidación. En las aguas subterráneas, las especies inorgánicas predominantes de As se encuentran como As (III) y también aparecen cantidades menores en compuestos orgánicos. En condiciones reductoras, predominan especies como H_3AsO_3 (ácido arsenioso) y en ambientes oxidantes, el As se encuentra como H_3AsO_4 (ácido arsénico) y sus respectivos oxianiones: H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . El ácido arsenioso y sus especies disociadas (H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-}) son las más móviles y las más tóxicas en las aguas subterráneas⁴⁻⁶. Nuestro estudio se ha centrado principalmente en los dos ácidos de arsénico y se tuvieron en cuenta algunas de sus especies desprotonadas.



Figura 1.1. Moléculas de ácidos de arsénico: (a) H_3AsO_4 y (b) H_3AsO_3 . Esfera amarilla: átomo de arsénico, esferas rojas: átomos de oxígeno y esferas azules: átomos de hidrógeno.

1.2. Métodos utilizados en la eliminación de arsénico

Se han utilizado diferentes tipos de métodos para eliminar el arsénico (As) en las últimas décadas, como la ósmosis inversa^{7,8}, la adsorción^{9,10}, el intercambio iónico¹¹, la coagulación¹², entre otros. Hoy en día, la adsorción es el método más utilizado para eliminar el As, debido a su gran versatilidad, bajo costo operativo y buena eficiencia, incluso a nivel de trazas, en comparación con otros métodos de eliminación. Los adsorbentes más estudiados son los óxidos de hierro y el titanio^{13,14}. También se utilizan óxidos binarios de hierro y manganeso¹⁵ y quitosano¹⁶. Materiales como el carbón activado¹⁷, el sustrato lignocelulósico con iones férricos¹⁸, minerales como la greigita (Fe_3S_4)¹⁹ también son una alternativa para la remediación por la contaminación por arsénico.

En particular, los compuestos con hierro han mostrado ser muy eficientes en la captura de arsénico como se mencionó anteriormente. La goetita, magnetita y hematita son sus formas más comunes en la naturaleza^{15,17,20}. Los compuestos nanoparticulados de óxidos de hierro hidratados han mejorado considerablemente las propiedades de estos sistemas como lo demuestran estudios experimentales²¹.

1.2.1. Hierro cero-valente nanoparticulado

El hierro puede adoptar diferentes estructuras en su *bulk* como BCC (cubica centrada en el cuerpo), FCC (cubica centrada en las caras) o HCP (hexagonal compacta). La BCC es la forma más frecuente, estable a presiones “bajas” (<13 GPa) y temperaturas por debajo de 1150 K y entre 1700-1850 K. La mayoría de los estudios sobre las propiedades catalíticas del hierro se centran en el hierro BCC²².

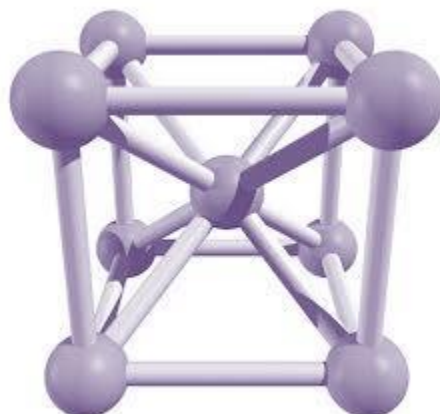


Figura 1.2. Estructura cristalina BCC del *Fe bulk*.

Las nanopartículas de hierro cero-valente (por sus siglas en inglés nZVI) parecen jugar un papel destacado como agentes reductores, mostrando una importante capacidad reductora de As (III) hasta As (0). Respecto a los resultados de Weile Yan et.al²³, las nZVI permiten secuestrar a esta especie, debido a que se conserva el núcleo de Fe (0) en este material logrando potencializar su reactividad.

La reactividad del hierro depende de varios factores y uno de ellos tiene que ver con sus propiedades magnéticas. Los momentos magnéticos (MM) son dependientes del tamaño y la forma de los nanomateriales de ZVI. De acuerdo a la estructura cristalina de partida para representar el *bulk* del hierro -es decir si se parte de una estructura BCC o FCC- el material varía su distribución magnética, siendo FM (ferromagnética) característica de la BCC y la AFM (antiferromagnética) característica de la FCC. También hay que recordar, que estas disposiciones magnéticas dependen de la temperatura y la presión a la que esté expuesto el material. De igual forma, la estructura termodinámicamente más estable en condiciones ambientales para el hierro es la BCC-FM. Es interesante conocer la estabilidad magnética de los nZVI, ya que se podrá conocer la capacidad que tiene el material de ceder o aceptar carga, una vez interaccione ya sea con una molécula a adsorber o con el entorno mismo.

1.3. La nanotecnología en los fenómenos de adsorción

La nanotecnología como fuente de creación de técnicas de depuración para reducir contaminantes y rehabilitar el medio ambiente, se ha convertido en uno de los mejores aliados de la comunidad científica. La aplicación de nanomateriales principalmente como adsorbentes ha mostrado un potencial creciente para el tratamiento de aguas. Por ejemplo, la evolución que ha tenido el hierro cero-valente como nanoadsorbente debió a sus múltiples propiedades, tales como: alta reactividad, buen desempeño en la fijación de metales, superficie relativa amplia, producto de su tamaño reducido y su capacidad de reutilización, motiva a seguir estudiando el comportamiento de este material.

Por lo tanto, el avance de la nanotecnología sigue impulsando el estudio de nanopartículas de hierro cero-valente, con el objeto de ser utilizadas para la adsorción de arsénico^{24,25}. Estos materiales se pueden impregnar en superficies porosas, como lo demuestra el trabajo publicado por Ha et. al²⁶. La importancia de este estudio radica en la incorporación de nanopartículas de hierro como agentes precursores para la adsorción de especies de arsénico, al adherirlas en láminas de fullerenos. Por otro lado, el trabajo publicado por Ling et. al²⁷ confirma cómo se penetra, difunde y reacciona el arsénico dentro de las nanopartículas de valencia cero. Este estudio ha mostrado la presencia del núcleo de Fe (0), que potencia fuertemente la reacción, permitiendo la difusión de As (V) y As (III) hacia su interior, seguido de la reducción e incrustación de As (V) y As (III) en el *bulk*.

Para comenzar a estudiar nanopartículas de cualquier material, utilizando modelos teóricos de química computacional, lo que inicialmente se hace es, establecer el *bulk* de partida que se va a utilizar y luego identificar cuáles son los planos o caras cristalinas más estables. Para el caso del hierro cero-valente (ZVI), se encontró que los planos más estables en el material son el Fe (110) y el Fe (111) (ver Figura 1.3).

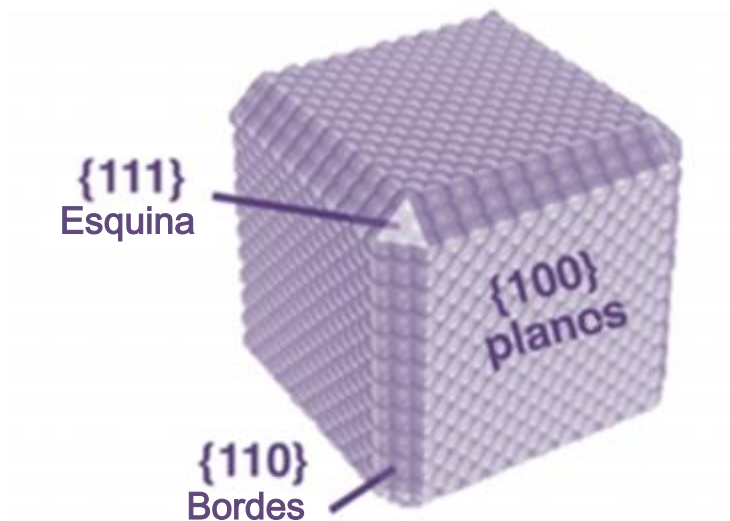


Figura 1.3. Diferentes planos cristalinos de los materiales nanoestructurados.

Una vez que se conocen los planos o caras más estables del material, van a ir apareciendo en mayor porcentaje las diferentes superficies extendidas, a medida que el material crezca o disminuya. Dependiendo de la distribución atómica que posea cada superficie, se verá más o menos favorecida la adsorción del contaminante.

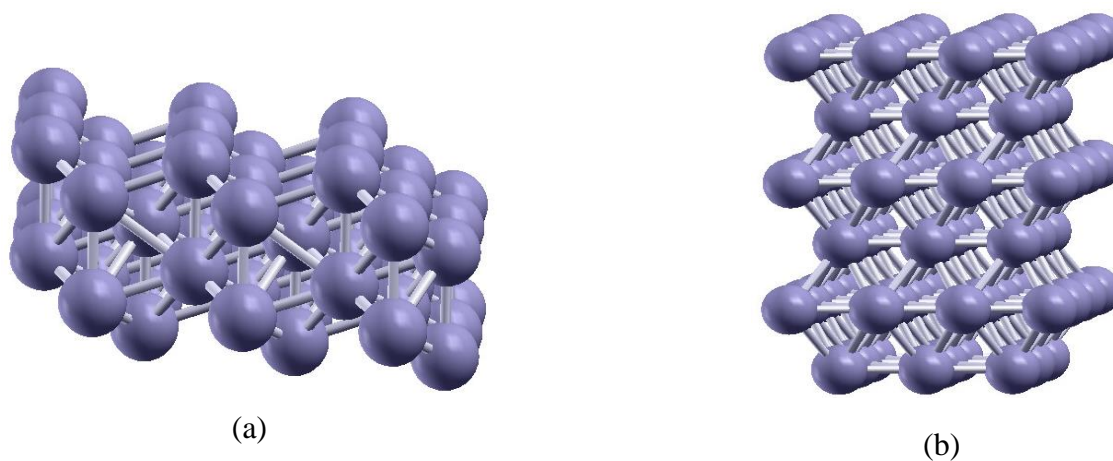


Figura 1.4. Superficies extendidas de hierro, (a) Fe (111) y (b) Fe (110).

En las Figuras 1.5 y 1.6 se muestran los clusters (conjunto de átomos de pequeñas dimensiones) y nanopartículas que se utilizaron en esta tesis. Como se mencionó anteriormente una de las características más interesantes de las nanopartículas es que cada una va a exponer varias caras diferentes de la red cristalina.

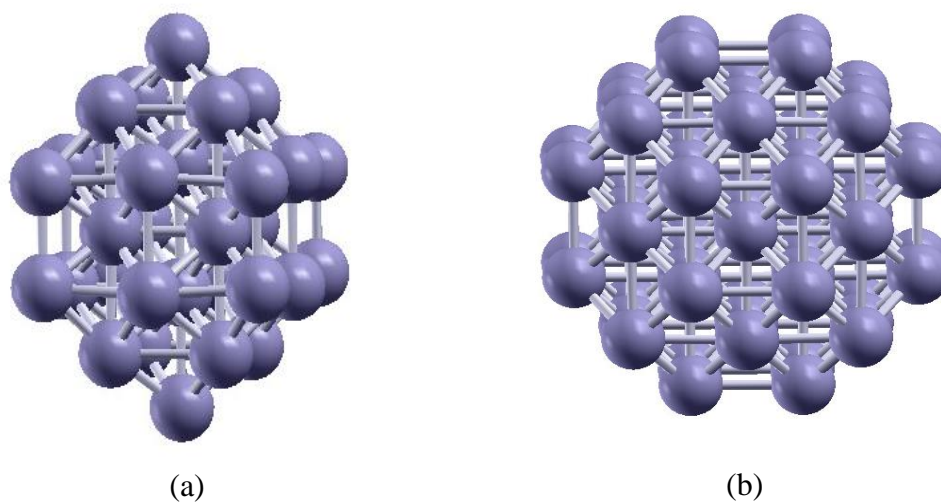


Figura 1.5. Clusters esféricos de hierro Fe_n con $n= 32$ y 59 átomos, (a) Fe_{32} y (b) Fe_{59} .

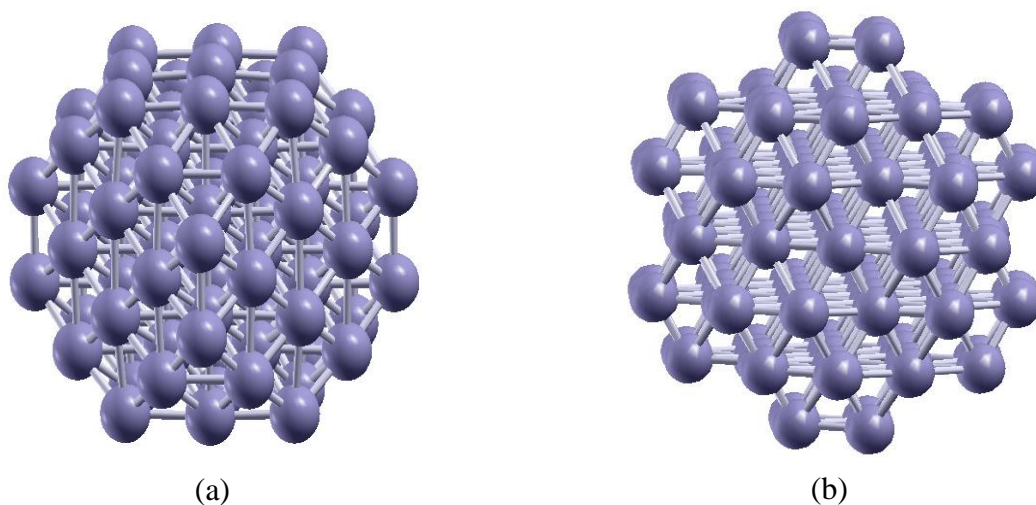


Figura 1.6. Nanopartículas de hierro cerovalente Np_n , con $n= 80$ y 113 átomos. (a) NP80 y (b) NP113.

1.4. Química teórica y computacional aplicada al estudio de la adsorción de arsénico

Existe una amplia lista de estudios experimentales sobre la eliminación de compuestos de As en agua^{28,29}, sin embargo, hay pocos trabajos realizados con simulaciones teóricas. Los cálculos de mecánica cuántica (QM) permiten interpretar las interacciones sustrato-adsorbatos, así como los sitios más favorables para la adsorción y las reacciones de superficie, desde un punto de vista microscópico.

Los métodos de la mecánica cuántica han demostrado ser muy útiles y eficientes, ya que permiten comprender profundamente la ruptura y la formación de los enlaces que se producen en las reacciones químicas. A partir de la estructura electrónica se puede predecir con alta precisión cuáles son los orbitales atómicos y moleculares que desempeñan el papel más importante en estos procesos.

La densidad de estados proyectada (PDOS), la diferencia de densidad electrónica total, la transferencia de carga, así como las distancias de enlace, los sitios de alta reactividad, las energías de adsorción y las contribuciones de la energía de van der Waals, son algunas de las propiedades electrónicas, moleculares y geométricas que se pueden obtener, haciendo uso de los algoritmos incorporados en los diferentes softwares químicos.

Tener un conocimiento detallado de los sitios de adsorción y mecanismos de reacción más favorables en estas nanopartículas metálicas, puede optimizar los procesos de reducción catalítica e identificar otras posibles aplicaciones de estos materiales. En este sentido, los métodos teóricos proporcionan amplia información a nivel molecular sobre estos sistemas.

Capítulo 2

2. Métodos Computacionales

2.1. Introducción al formalismo de los métodos mecano cuánticos

Comprender la función que tiene las leyes de la mecánica cuántica en el siglo XXI, permite a muchos investigadores en los diferentes campos de las ciencias básicas profundizar el entendimiento de las propiedades de la materia a nivel microscópico. En mecánica cuántica, el sistema se describe mediante la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, al tratarse de un problema de muchos cuerpos, su resolución es muy compleja necesitando aproximaciones para el cálculo de la función de onda. La aplicación de la mecánica cuántica a los problemas de la química constituye la química cuántica. De la hibridación de la química y la computación surge la química computacional, como rama alternativa para estudiar fenómenos naturales en forma predictiva, usando algoritmos altamente calificados. Hoy en día es muy factible acceder a diferentes software computacionales que resuelven cálculos químico-cuánticos moleculares. Erwin Rudolf Schrödinger, junto con Thomas, Fermi, Pierre Hohenberg, Walter Kohn, Jhon Popple, Lu Sham y Felix Bloch desarrollaron los modelos matemáticos más utilizados y eficientes para la descripción de la estructura electrónica de la materia (moléculas y sólidos). El producto de muchos años de trabajo de todos estos grandes científicos fue la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés); herramienta que ha permitido abordar diferentes problemas, tanto físicos como químicos, encontrándose muy buenas correlaciones entre la teoría y el experimento.

En esta tesis se utiliza la química cuántica y computacional para comprender los conceptos e interacciones entre una superficie (sólido) y una molécula (gas), procesos

característicos de la catálisis heterogénea. Por otro lado, en este capítulo se proporciona una breve introducción a la ecuación de Schrödinger y la DFT, junto con una descripción general de los fenómenos químicos que se llevan a cabo en la catálisis heterogénea, y los métodos para describir la estructura electrónica y los caminos de mínima energía.

2.1.1. Ecuación de Schrödinger

Para poder describir correctamente el comportamiento de las partículas subatómicas es necesario recurrir a un conjunto de leyes denominado mecánica cuántica. La energía del estado fundamental de un conjunto de átomos, se puede calcular solucionando la ecuación de Schrödinger. Toda la información del estado físico del sistema está contenida en la función de onda (ψ). En este trabajo nos focalizamos solo en el hamiltoniano no relativista e independiente del tiempo y dentro de este marco la ecuación de Schrödinger toma la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.1)$$

Esta ecuación representa básicamente un problema de autovalores para el operador Hamiltoniano H , donde la energía total del sistema (E) representa a los autovalores y la función de onda del problema de múltiples cuerpos a las autofunciones. Cualquier sistema entonces, queda explícitamente caracterizado por la función de onda, la cual depende de las coordenadas de los electrones (tanto espaciales, como de spin) y de las coordenadas espaciales de los núcleos^{30,31}. La dependencia de las coordenadas de spin es necesaria en la aproximación no relativista dado que el spin del electrón debe ser introducido de manera adicional, en contraste con el caso relativista donde el spin del electrón surge de manera natural. El operador Hamiltoniano puede ser representado en forma abreviada como:

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.2)$$

donde los subíndices “e” y “n” hacen referencia a “electrón” y “núcleo” respectivamente. Así, sus 5 términos representan a los operadores de energía cinética T_e y T_n para los

electrones y el núcleo, a la interacción Coulómbica entre los electrones y el núcleo V_{en} y a la interacción repulsiva entre los electrones V_{ee} y entre los núcleos V_{nn} .

Habitualmente, para poder definir de forma sencilla el Hamiltoniano para un sistema que contiene electrones y núcleos, se recurre a la aproximación de *Born-Oppenheimer*. Esta estrategia se basa en considerar que la masa del protón es tres órdenes de magnitud mayor que la del electrón, con lo cual pueden desacoplarse el movimiento de los electrones del de los núcleos. Bajo esta aproximación se racionaliza que los electrones se mueven bajo un campo generado por los núcleos quietos, adaptándose instantáneamente al movimiento de los mismos, bajo cuya suposición puede desacoplarse el movimiento de unos respecto a otros, de modo que el Hamiltoniano puede dividirse en dos contribuciones, una nuclear y otra electrónica, resultando: $\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nucl}$, en donde \hat{H}_{el} depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de las de los núcleos. Según este esquema, y sin considerar la energía cinética de los núcleos, para un grupo de N electrones bajo el campo de M núcleos, \hat{H} en unidades atómicas ($m_e = \hbar = e = 1$) y suele expresarse como

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

en donde el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo describe la atracción núcleo-electrón, y los dos últimos representan la repulsión entre electrones y entre núcleos, respectivamente.

Más allá de que la expresión exacta del Hamiltoniano bajo la aproximación de *Born-Oppenheimer* sea conocida, la ecuación de Schrödinger no puede resolverse analíticamente para sistemas con más de un electrón. Por esto, para trabajar sobre sistemas más complejos, es necesario realizar diversas aproximaciones. Uno de los métodos más utilizados para abordar esta problemática se describe a continuación.

2.1.2. Teoría del funcional de la densidad

En lugar de trabajar directamente con la complicada función de onda, Hohenberg y Kohn³² demostraron que el estado fundamental y las propiedades de un sistema cuántico de muchos cuerpos puede caracterizarse completamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(x, y, z)$. De la genialidad de estos dos científicos y con la ayuda de Thomas y Fermi³³, como primer intento por resolver el Hamiltoniano electrónico a través del uso de la densidad electrónica del sistema, nace la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)³⁴.

Esta teoría se ha convertido en la herramienta más usada para los cálculos de estructura electrónica en la química computacional, ya que este enfoque tiene la ventaja de reducir el esfuerzo de hallar una función de $3Ne$ dimensiones (la función de onda de un sistema de Ne electrones), al de obtener una de solo tres dimensiones como la densidad electrónica. De esta forma, se dice que la energía electrónica del estado fundamental (E_0) es un funcional de la densidad y se escribe como $E_0 = E_0[\rho_0]$. Un funcional es una regla que transforma una función en un número.

En el contexto de la formulación de Hohenberg – Kohn, la energía total se expresa de la siguiente manera:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (2.4)$$

donde $v(r)$ es el potencial externo, $T[\rho_0]$ es la energía cinética de los electrones y $V_{ee}[\rho_0]$ es el potencial coulombico proveniente de la repulsión electrónica.

Este desarrollo teórico no dice cómo obtener E_0 y ρ_0 a partir de $v(r)$, ya que no sabemos cómo calcular los últimos dos términos para un sistema de electrones interactuantes. Un paso clave en esta dirección fue dado en 1965 cuando Kohn y Sham³⁵ idearon un método para obtener ρ_0 y E_0 . En principio se trata de un método exacto, pero debido a que la forma funcional de uno de los términos que aparecen en la formulación es desconocida, en la práctica han de utilizarse aproximaciones. Kohn y Sham consideran un sistema de referencia ficticio, llamado sistema no interactuante. En este sistema los

electrones no interactúan entre si y experimentan todos un potencial externo $v_s(r_i)$, donde $v_s(r_i)$, es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental del sistema de referencia $\rho_s(r)$, sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacto $\rho_0(r)$, del sistema de interés. Este recurso no fue adoptado arbitrariamente, sino porque la expresión para las energías cinética y coulombica de un conjunto de electrones sin interacción cuántica se conoce exactamente. En este marco, se define $\rho_s(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2$, donde $\varphi_i(r)$ son los orbitales unielectronicos de Kohn y Sham en el sistema ficticio de referencia. Estos orbitales no tienen significado físico; su finalidad es la de permitir que se calcule ρ_0 , ya que como dijimos $\rho_s = \rho_0$. Bajo este formalismo la energía queda definida como:

$$E_0 = - \sum_i \int \varphi_i^*(r) \nabla^2 \varphi_i(r) dr - \sum_A \int \frac{Z_A}{|R_A - r|} \rho(r) dr + \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.5)$$

donde el primer término corresponde al valor medio de la energía cinética de los electrones no interactuantes, el segundo a las interacciones entre los núcleos y los electrones, el tercero a la interacción electrón–electrón del sistema no interactuante, y el último, conocido como el funcional de intercambio y correlación, contiene aquellas correcciones que deben incluirse en el sistema no interactuante para recuperar el sistema real. El aporte de E_{xc} se puede agrupar en los cuatro siguientes ítems:

- la energía cinética de correlación, que es la diferencia entre el valor medio de la energía cinética del sistema real y el de referencia.
- la energía de intercambio, que tiene que ver con los requerimientos de antisimetría para fermiones.
- la energía de correlación coulombica que está asociada a que los movimientos de los electrones están correlacionados entre si instantáneamente.
- una corrección de auto interacción para corregir el término coulombico en el que los electrones se describen como densidades continuas de carga negativa, con lo cual interactúan con sí mismos.

La minimización de este funcional de la energía con respecto a las φ_i , sujetas al requerimiento de ortonormalidad, nos conduce a las ecuaciones auto-consistentes de Kohn y Sham (KS). Este procedimiento es semejante al de Hartree-Fock (HF), y en particular los tres primeros términos en el miembro derecho de la ecuación 2.5 son idénticos en ambos casos. Al igual que en HF, se plantea un Hamiltoniano unielectrónico, en este caso el operador de KS, h_i^{KS} , que depende de los orbitales unielectrónicos $\varphi_i(r)$, los cuales constituyen la solución del problema.

$$h_i^{KS} \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.6)$$

El sistema debe ser resuelto iterativamente, partiendo de un conjunto inicial aproximado de orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ que se utilizan para obtener los correspondientes h_i^{KS} . Con ellos se obtiene un nuevo conjunto de $\varphi_i(\mathbf{r})$, y el procedimiento se continúa hasta auto-consistencia.

Unos párrafos más arriba anticipábamos que se ignora cómo calcular la energía de intercambio y correlación en función de una densidad electrónica genérica. La expresión de E_{xc} sólo se conoce para casos particulares, por ejemplo para un gas homogéneo de electrones, donde $\rho_0(r) = \text{constante}$. La exactitud del cálculo DFT depende de la calidad de la aproximación para capturar los efectos contenidos en E_{xc} . En nuestro trabajo utilizamos la aproximación del gradiente generalizado (GGA), una de las más populares por su exactitud química y su costo moderado si se la compara con otras como meta-GGA o funcionales híbridos³⁶. Esta aproximación presenta la particularidad de expandir la energía de intercambio y correlación como función de la densidad electrónica y de su gradiente, es decir:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \xi_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad (2.7)$$

Generalmente E_{xc} se desdobra en dos contribuciones, una de intercambio y otra de correlación, las cuales se modelan separadamente. Dentro de este grupo de funcionales, el PBE³⁷ es ampliamente usado para simulaciones en química y materia condensada, y es el que emplearemos a lo largo de esta tesis.

2.1.3. Catálisis heterogénea y su alianza con la DFT

La química de las superficies es interesante y desafiante por varias razones. Surge en la interfase entre el estado sólido y la fase gaseosa o líquida de una reacción y puede verse como el lugar de encuentro entre la física del sólido y la química. Por tal razón, la descripción del enlace químico entre los átomos superficiales y la molécula que se adsorbe es la base fundamental para comprender la reactividad química de la superficie y sus propiedades catalíticas. Con las descripciones anteriores y homogenizando las palabras antes expuestas, detallamos brevemente en qué consiste la catálisis heterogénea. La teoría DFT es una muy buena aliada para analizar a nivel microscópico las fuerzas involucradas en la adsorción, ya que es el método estándar utilizado para entender la estructura electrónica de los sistemas involucrados en las reacciones químicas superficiales. Calcular las energías de adsorción de manera “directa” y relacionarlas con las propiedades electrónicas, permite describir la actividad catalítica de la reacción, proporcionando de esta manera el desarrollo de nuevos materiales.

2.1.4. DFT en sistemas extendidos y método de la supercelda

Los cristales, sistemas con periodicidad se pueden considerar infinitos. Se dice que un cristal está determinado cuando se detallan las posiciones y tipos de átomos de la celda unidad, y se definen las reglas para replicar dicha celda. A las posiciones y tipos de átomos dentro de la celda unidad se las denominan base, mientras que al conjunto de traslaciones para replicarla y generar el cristal en su totalidad se lo denomina red de Bravais. Para el caso de las moléculas, superficies y nanoestructuras la periodicidad se rompe. Por lo tanto, en estos casos la metodología utilizada para su representación se realiza construyendo una supercelda, donde hay suficiente distancia de separación entre el sistema de estudio y sus réplicas en la dirección normal a la superficie, para que la interacción entre ellas sea despreciable. El estudio de las superficies dentro de la aproximación de la supercelda se lleva a cabo usualmente empleando la geometría de una “rebanada” de material o más bien conocido como el *modelo de slabs*, donde el sistema semi-infinito se vuelve finito con dos superficies. Cada *slab* está compuesto por capas de átomos, donde puede simularse la adsorción de determinadas moléculas añadiendo éstas sobre la capa superior de los mismos. Un vacío de más de 10Å (considerablemente mayor al espesor del *slab*) es un valor

razonable para la mayoría de los sistemas. Para representar las superficies utilizadas en esta tesis, se utilizaron 6 capas atómicas.

En particular, para representar sistemas que poseen periodicidad en una o más dimensiones como los sólidos (3D), superficies (2D) o polímeros (1D), es necesario recurrir al teorema de Bloch, que establece la solución de la ecuación de Schrödinger bajo condiciones periódicas de contorno³⁸.

Teorema de Bloch

El teorema de Bloch establece que en un sólido periódico cada función de onda electrónica, dentro de un potencial periódico, puede ser escrita como el producto de una onda plana y de una parte periódica

$$\psi_k(r) = e^{iK \cdot r} u_k(r) \quad (2.8)$$

donde

$$u_k(r) = u_k(r + R) \quad (2.9)$$

\mathbf{k} es el vector de onda y se detalla a continuación. Los autoestados ψ_k son también conocidos como las funciones de Bloch.

Puntos K

Muchos cálculos en cristales involucran la evaluación de integrales en la primera zona de Brillouin de una función periódica de vectores de onda. Dichos cálculos son normalmente largos y complicados, y en principio requieren conocer el valor de la función en cada punto \mathbf{k} de la zona de Brillouin. En la práctica los valores funcionales se conocen o determinan para un conjunto de puntos de la zona y los valores de los puntos restantes se encuentran usando varios tipos de métodos de interpolación y aproximaciones. Para conseguir suficiente exactitud en los cálculos es necesario, en general, conocer los valores funcionales de un conjunto grande de puntos.

Entonces:

La parte periódica de la función de onda puede expandirse usando un conjunto base de ondas planas cuyos vectores de onda son vectores de la red recíproca del cristal

$$u_k(r) = \sum_G C_{i,G} e^{iG \cdot r} \quad (2.10)$$

donde los vectores de la red recíproca G están definidos como:

$$G \cdot l = 2\pi m \quad (2.11)$$

Para toda $\rightarrow l$, donde $\rightarrow l$ es un vector de red del cristal y m es un número entero. Así cada función de onda electrónica puede ser escrita como una suma de ondas planas .

$$\psi_k(r) = \sum_G C_{i,k+G} e^{i(k+G) \cdot r} \quad (2.12)$$

Pseudopotenciales

Uno de los objetivos primordiales en el desarrollo de códigos de mecánica cuántica consiste en refinar los algoritmos al tal punto que el cálculo que se realiza para conocer las propiedades de un sistema cristalino, requiera el menor costo computacional posible sin perder exactitud en los cálculos de las propiedades electrónicas. Por tal razón, se crearon los métodos de pseudopotenciales, en los cuales se representa el fuerte potencial iónico en la región del núcleo por un pseudopotencial más débil. Las pseudo-funciones de onda y las verdaderas funciones de onda del sistema son idénticas en la parte exterior de una esfera de un radio de corte determinado, mientras que en la parte interior de dicha esfera las pseudo-funciones son más suaves que las verdaderas funciones, pudiéndose expandir con un número mucho más pequeño de ondas planas. Teniendo en cuenta que para describir la física relevante de un sólido, no es necesario representar de manera explícita los electrones de las capas internas debido a que no participan en las uniones químicas, y por lo tanto se representan por medio de pseudopotenciales. Los estados internos son altamente

localizados, siendo los electrones de valencia los responsables de la formación de los enlaces.

Tanto la clase de pseudopotenciales llamados en inglés Norm-conserving³⁹ como los pseudo-potenciales ultrasuaves (en inglés, ultrasoft pseudopotentials) desarrollados como esquema alternativo por David Vanderbilt, se encuentran entre los mejores pseudopotenciales actualmente disponibles, pero estos métodos están siendo reemplazados por mejores métodos de estructura electrónica, como lo es el método pseudopotencial de proyección de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés). El PAW es una generalización de los dos métodos anteriormente mencionados siendo más preciso. Son dos los motivos: primero, los cortes radiales (radios centrales) son más pequeños que los radios utilizados para los pseudopotenciales, y segundo, los potenciales PAW reconstruyen la función de onda de valencia exacta con todos los nodos en la región central. Además es el método recomendado a utilizar por los creadores del software Vienna Ab-initio of Simulation Package (VASP, por sus siglas en inglés). El VASP es un código o programa de cálculo ab-initio de DFT con base de ondas planas y pseudo-potenciales (ultra-suaves y PAW), desarrollado en la Universidad de Viena, el cual permite también realizar relajaciones atómicas (dinámica molecular). Este paquete de simulación cuenta con 4 archivos de entrada fundamentales (INCAR, POSCAR, POTCAR Y KPOINTS), en los cuales se definen los parámetros centrales del cálculo.

Capítulo 3

3. Una nueva mirada sobre los materiales basados en nZVI

3.1. Antecedentes y motivación

Debido a factores tales como el costo, la abundancia, la estabilidad, la reciclabilidad y el cuidado del medio ambiente, se considera que los metales de transición desempeñan un papel importante en la catálisis. Cuando se trata de partículas metálicas a nanoescala –como ya se ha hecho mención- la relación superficie/volumen se incrementa exponencialmente por lo que sus propiedades catalíticas también deben mejorar. Estos factores tienden a contribuir positivamente incrementando la eficiencia del catalizador. Se ha informado que nZVI son catalizadores efectivos en muchas reacciones de reducción, como en la reacción de hidrogenación de diversas cetonas aromáticas sustituidas hacia alcoholes con NaBH_4 ⁴⁰.

El hierro cero-valente (nZVI) se ubicó en un lugar destacado en el mundo de los nanomateriales, cuando un grupo de investigadores descubrieron que una pequeña cantidad de partículas nanométricas de hierro podían eliminar contaminantes como los policlorobifenilos y percloroetileno (PCB y PCE) del agua subterráneas^{41,42}.

La alta reactividad que posee el nZVI se atribuye a la estructura *core-shell* exhibida por este material, la cual se forma espontáneamente en su síntesis como lo muestra la Figura 3.1⁴³.

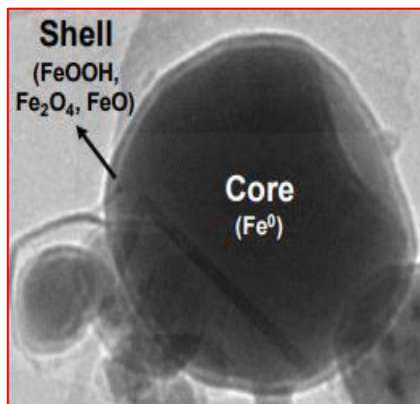


Figura 3.1. Imagen de microscopia de transmisión electrónica de nZVI mostrando su estructura *core-shell*.

El núcleo está compuesto de hierro metálico y actúa como fuente donora de electrones, siendo responsable de la reacción de reducción. Además, la capa superficial de las nanopartículas es altamente desordenada y defectuosa, lo que la hace muy reactiva. Una de las mayores ventajas con las que cuenta este nanoadsorbente, es que se puede aplicar fácilmente a los tratamientos de saneamiento de aguas ya implementados. Por ejemplo, puede anclarse fácilmente en filtros de carbón activado.

3.2. Detalles Computacionales

Se estudiaron las interacciones de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 con dos superficies extendidas de hierro, clusters y nanopartículas de diferentes tamaños utilizando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) y modelos periódicos. Los efectos de intercambio y correlación se describieron mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con la función propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)³⁷, implementada en el código VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)^{44,45}.

Las interacciones electrón-ión fueron descritas por el pseudopotencial de proyección de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés)^{45,46}. Los estados electrónicos de

valencia se expandieron con una base de ondas planas con una energía de corte cinética de 415 eV. El umbral de energía total que define la autoconsistencia de la densidad de electrones se fijó en 10^{-4} eV y el criterio de convergencia para la optimización atómica se estableció en una diferencia de energía total menor que 10^{-3} eV para geometrías consecutivas. Se aplicó el método de Methfessel-Paxton con $\sigma = 0.05$ eV y luego las energías totales se extrapolaron a $\sigma \rightarrow 0$ eV⁴⁷. Todos los cálculos se realizaron a capa abierta (espín polarizado). Estos parámetros se establecieron para las superficies extendidas, Fe (110) y Fe (111), clusters y nanopartículas. Se modelaron clusters esféricos de hierro, Fe_n, con n = 32, 59 átomos y nanopartículas, NP_n, con n = 80 y 113 átomos. Cada grupo de átomos se ubicó en el centro de una caja, manteniendo una distancia de vacío mínima igual a 10 Å para evitar la interacción con las nanopartículas vecinas, debido a la replicación de la celda unitaria. Previo a la simulación de la adsorción de H₃AsO₄ y H₃AsO₃, las geometrías de los clusters de Fe y las nanopartículas fueron relajadas completamente. En las superficies extendidas las dos primeras capas fueron optimizadas. También se permitió la relajación completa del adsorbato.

El parámetro de red, la energía de corte, el tamaño de la supercelda, el número de capas atómica que representa las superficies extendidas, así como la distancia de vacío y el número de puntos k, fueron inicialmente evaluados y optimizados. El valor optimizado para el parámetro de red del hierro dio 2.81Å.

Se analizó la energía de punto cero (ZPE) para H₃AsO₄, H₃AsO₃ y para los fragmentos de descomposición. Tanto sobre las nanopartículas como en las superficies extendidas de Fe no se encontraron diferencias significativas, por lo tanto, esta corrección no se tuvo en cuenta en los resultados reportados en este capítulo y los posteriores. Las superficies fueron representadas por 6 capas atómicas y con una celda de (3×3) para evitar interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, además de considerar una región de vacío de 10 Å para evitar la interacción de las moléculas adsorbidas con la repetición periódica de la superficie en la dirección perpendicular. Las integraciones numéricas en la correspondiente zona de Brillouin 2D se realizaron en una red de 2×2×1 Monkhorst-Pack k-points especiales⁴⁸. En el caso de clusters y nanopartículas, se utilizó un punto Gamma Γ .

Los cálculos se realizaron utilizando una corrección empírica para determinar las fuerzas de dispersión de van der Waals, según lo sugerido por Grimme⁴⁹ e indicado a continuación:

$$E^{\text{DFT-D}} = E^{\text{DFT}} + E^{\text{disp}} \quad (3.1)$$

donde $E^{\text{DFT-D}}$ es la energía total, E^{DFT} es la energía total de Kohn–Sham que se obtiene a partir del PBE puro y E^{disp} es la corrección empírica de dispersión.

El cálculo de la energía de adsorción (E_{ads}) se realizó utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{subst+mol}} - (E_{\text{subst}} + E_{\text{mol}}) \quad (3.2)$$

donde $E_{\text{subst+mol}}$ es la energía total del sistema formado por la molécula y el sustrato, E_{subst} es la energía del cluster o nanopartícula, y E_{mol} es la energía de las moléculas aisladas.

Dentro de esta definición, una energía de adsorción negativa indica un proceso exotérmico.

Se evaluaron la diferencia de densidad electrónica y la transferencia de carga por el método de Bader⁵⁰. También se calcularon las densidades de estado proyectadas (PDOS) proyectando los auto-estados (de Kohn y Sham) para las pseudo auto funciones p y d sobre el conjunto de los estados ortonormales.

3.3. Propiedades magnéticas y electrónicas de la adsorción de especies contaminantes de arsénico sobre superficies de nZVI: “Buscando un catalizador alternativo”

3.4. Resultados y discusión

3.4.1. Superficies extendidas de Fe (110) y Fe (111).

Se estudiaron dos de los planos más estables presentes en las nanopartículas de hierro cero-valente (nZVI), Fe (111) y Fe (110). La adsorción de los ácidos arsénico (H_3AsO_4) y arsenioso (H_3AsO_3) fue estudiada sobre varios sitios activos de las caras de Fe (111) y Fe (110). Se seleccionaron a tal efecto los sitios de más alta simetría, esto es, *Top* (T), *bridge* (B) y *hollow* (H) y se realizó la optimización de la geometría, dejando relajar las dos primeras capas superficiales del sustrato metálico, así como las moléculas de ácido. La Tabla 3.1 muestra los valores de E_{ads} and E_{vdw} encontrados para la adsorción de los H_3AsO_4 y H_3AsO_3 sobre las superficies seleccionadas y los sitios de adsorción más estables.

3.4.2. Adsorción del H_3AsO_4

El H_3AsO_4 se une a través del átomo de oxígeno no hidroxilado, al átomo de Fe superficial del plano (111) en un sitio top. La unión se da, sin pérdida de la geometría inicial de la molécula a una distancia de enlace $d(\text{O-Fe}) = 1,88 \text{ \AA}$, siendo ésta más corta que la longitud de enlace hallada en la adsorción del ácido en los compuestos de Fe_2O_3 y FeO^{51} . Las contribuciones de van der Waals a la reacción entre el ácido y el sustrato, corresponden $\sim 30\%$ de la energía de adsorción total (ver Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Energías de adsorción (eV) de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 sobre las superficies extendidas Fe (111) y Fe (110). Las contribuciones de van der Waals se muestran entre paréntesis.

Sitio	$E_{\text{ads}} (E_{\text{vdw}})$ eV			
	H_3AsO_4		H_3AsO_3	
	(111)	(110)	(111)	(110)
T	-1,11 (-0,35)	-4,43 (-1,02)	-	-1,89(-0,82)
B	-3,06 (-0,48)	-	-3,70(-0,94)	-
H	-	-3,13 (-0,55)	-	-

El sitio más favorable para la adsorción del H_3AsO_4 sobre la superficie de Fe (111) es el puente (*bridge*) (ver Figura 3.2b). En este sitio, el oxígeno desprotonado del ácido se enlaza a tres átomos de Fe de la superficie (dos de la primera capa y uno de la segunda capa), manteniendo una distancia de enlace de $d(\text{As-O}) = 2,98 \text{ \AA}$ (ver Figura 3.2b). La interacción que se describe anteriormente, es característica de una quimisorción, ya que las E_{ads} calculadas corresponden a valores altos, con contribuciones de van der Waals a la energía de adsorción total irrelevantes (ver Tabla 3.1).

La Figura 3.3a muestra la oxidación de la superficie Fe (110), producto de la reducción del H_3AsO_4 a H_3AsO_3 . Este resultado evidencia el poder reductor que tiene el nZVI cuando se da la interacción directa con estas especies. El H_3AsO_3 resultante, se enlaza por medio del átomo de As, en un sitio top con una distancia de enlace ($d_{\text{As-Fe}} = 2,23 \text{ \AA}$) y el átomo de O queda adsorbido en un sitio hollow (ver Figura 3.3a). Nuestros resultados concuerdan con los obtenidos por Pucek et. al^{52,53}. Haciendo uso de la técnica de espectroscopia Mössbauer y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, estos autores lograron identificar los mecanismos que gobiernan la eliminación de arsenitos y arseniatos utilizando nanopartículas de hierro cero-valente (nZVI) en condiciones anóxicas. Observaron cómo, estos sistemas cuentan con la capacidad de reducir el As(V) a As(III) e incluso hasta As(0). Cabe destacar que este ha sido el primer reporte experimental que se ha realizado usando nanopartículas de nZVI sin una envoltura oxidada para el estudio de la

eliminación de arsénico. En su estudio ellos observaron como en condiciones anóxicas, la eliminación de las especies As es más eficiente.

A partir de nuestros cálculos hallamos que el H_3AsO_4 se adsorbe en un sitio *hollow* de la superficie por el átomo de oxígeno no protonado (ver Figura 3.3b). El H_3AsO_3 permanece (por medio de una interacción de largo alcance), unido a la superficie a través de un enlace arsénico-oxígeno con una distancia de enlace de ($d_{\text{As-O}} = 2,97 \text{ \AA}$) similar a la configuración adquirida en los sitios Bridge en la superficie de Fe (111) (Figura 3.2b). En ambos casos, la contribución de las interacciones de van der Waals (E_{vdw}) es mínima.

Estos resultados muestran que la adsorción de H_3AsO_4 en ambas superficies conduce a la reducción espontánea (sin barrera de activación) del ácido. Por esta razón y debido a la mayor toxicidad que presenta el H_3AsO_3 en aguas subterráneas, es que decidimos estudiar las interacciones presentes entre el H_3AsO_3 y los sustratos de hierro cero-valente.

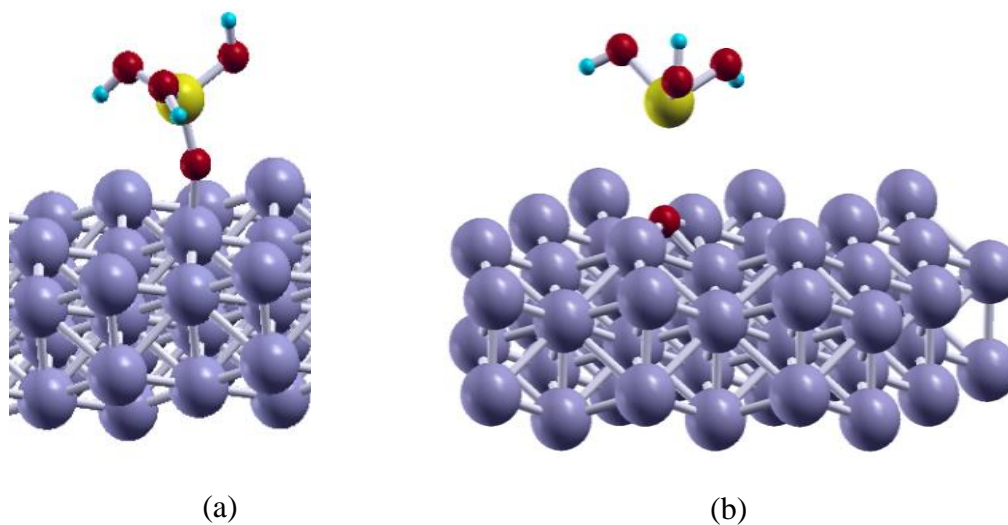


Figura 3.2. Adsorción de H_3AsO_4 sobre los sitios activos de la superficie Fe (111) (a) T y (b) B.

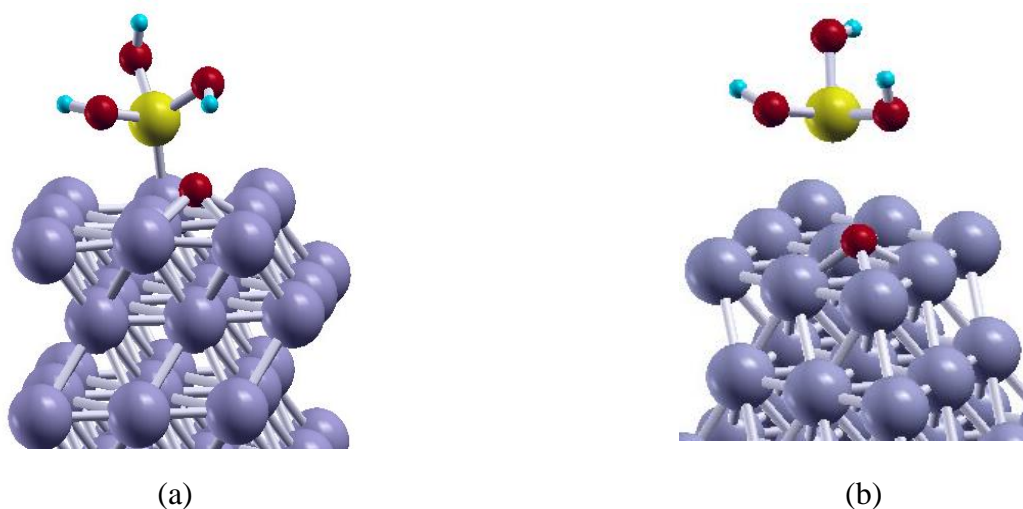


Figura 3.3. Adsorción de H_3AsO_4 sobre los sitios activos de la superficie Fe (110) (a) T/H y (b) H.

3.4.3. Adsorción de H_3AsO_3

La adsorción del ácido arsenioso, de acuerdo a nuestros cálculos, ocurre en un sitio top de la superficie de Fe (110) conservando la geometría inicial de la molécula libre, a una distancia de enlace $d(\text{As-Fe}) = 2,23 \text{ \AA}$ (ver Figura 3.4a). Estas configuraciones geométricas son similares a las observadas (ver Figura 3.3a) cuando ocurre la reducción del H_3AsO_4 . Sin embargo, cuando el H_3AsO_3 es adsorbido en un sitio bridge de la superficie Fe (111), la molécula se descompone en diferentes fragmentos (ver Figura 3.4b), mostrando así mayor reactividad que la superficie de Fe (110). La contribución de la interacción de van der Waals con la superficie Fe (110) es $\sim 42\%$ y de $\sim 25\%$ para la superficie Fe (111) (ver Tabla 3.1).

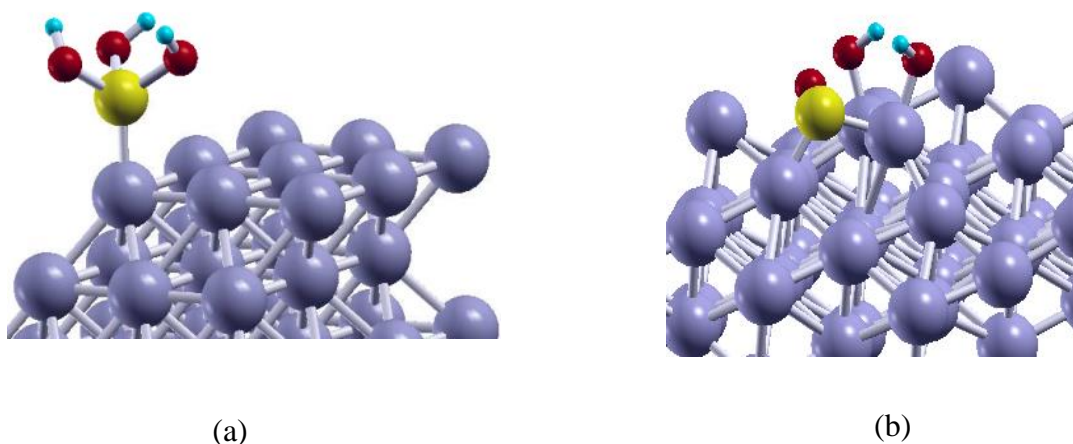


Figura 3.4. Adsorción de H_3AsO_3 sobre los sitios (a) T de Fe (110) y (b) B de Fe (111).

3.4.4. Adsorción de H_3AsO_3 en clusters de hierro cero-valente (Fe_{32} , Fe_{59}) y nanopartículas (NP80, NP113) de tamaño creciente:

En la Tabla 3.2 se reportaron las energías de adsorción (E_{ads}) y las correspondientes componentes de las interacciones de van der Waals (E_{vdw}) para la adsorción del H_3AsO_3 sobre clusters de Fe_{32} , Fe_{59} y nanopartículas de NP80, NP113. También se muestran las longitudes de enlace entre la molécula y los sustratos.

Tabla 3.2. Energías de adsorción y parámetros geométricos significativos para la adsorción de H_3AsO_3 sobre partículas de Fe_n con n : 32, 59, 80 y 113.

Sustrato	$E_{\text{ads}}(\text{eV})$	$E_{\text{vdw}}(\text{eV})$	$d(\text{As-Fe}) \text{ \AA}$	$d(\text{O-Fe}) \text{ \AA}$
Fe_{32}	-3,11	-0,61	(2,34-2,59)	(1,92-2,20)
Fe_{59}	-3,03	-0,51	2,33	(1,96-1,95)
NP80	-1,71	-0,58	2,22	2,11
NP113	-1,83	-0,49	2,19	2,08

La adsorción en los clusters de 32 y 59 átomos involucró la descomposición y pérdida de la geometría de la molécula adsorbida (ver Figuras 3.5a y b). Con respecto a los valores de las E_{ads} , se encontró que son $\sim 1,3\text{eV}$ energéticamente más favorables que los de las E_{ads} correspondientes a las nanopartículas de 80 y 113 (ver Tabla 3.2). Las contribuciones de las E_{vdw} de estos sistemas están entre un 17 y 19%.

Por otro lado, la molécula adsorbida de H_3AsO_3 sobre las nanopartículas de NP80 y NP113 conserva su configuración geométrica inicial y se une a la superficie en forma bidentada a través de los átomos As y O, quedando el átomo As adsorbido en un sitio superior (*Top*) (ver la Figura 3.5c y d, y la Tabla 3.2). Además, de acuerdo con los valores de E_{ads} y al analizar las geometrías finales, la NP113 es más reactiva que la NP80, probablemente debido a que el ácido queda atrapado en uno de sus bordes (sitios de menor coordinación). La E_{vdw} en estos casos corresponde a $\sim 34\%$ de la energía total para NP80 y $\sim 27\%$ para NP113. Estos valores porcentuales de energía de dispersión, aunque son mayores que los valores en los clusters, también son representativos de una quimisorción. Características como tamaño, forma y un elevado número de bordes, conceden a estos materiales una reactividad significativa, tal que los posiciona como candidatos potenciales para la eliminación de contaminantes.

Teniendo en cuenta que la cara más representativa en las nanopartículas seleccionadas es la (110) y sabiendo que la descomposición espontánea de la molécula H_3AsO_4 (reduciéndose a H_3AsO_3) se produce en esta superficie, se decidió realizar un análisis más profundo de las propiedades magnéticas y electrónicas, tanto para la superficie (110) como para la nanopartícula de 80 átomos, NP80. La NP80 de Fe tiene un diámetro aproximado de $\sim 1,1\text{ nm}$ y la mayor parte de la orientación atómica corresponde a la cara (110) en su conformación esférica. De esta manera, parecería consistente hacer una comparación entre los resultados obtenidos para Fe (110) y NP80. Además, se decidió involucrar al cluster más pequeño de 32 átomos de Fe por su notable reactividad superficial.

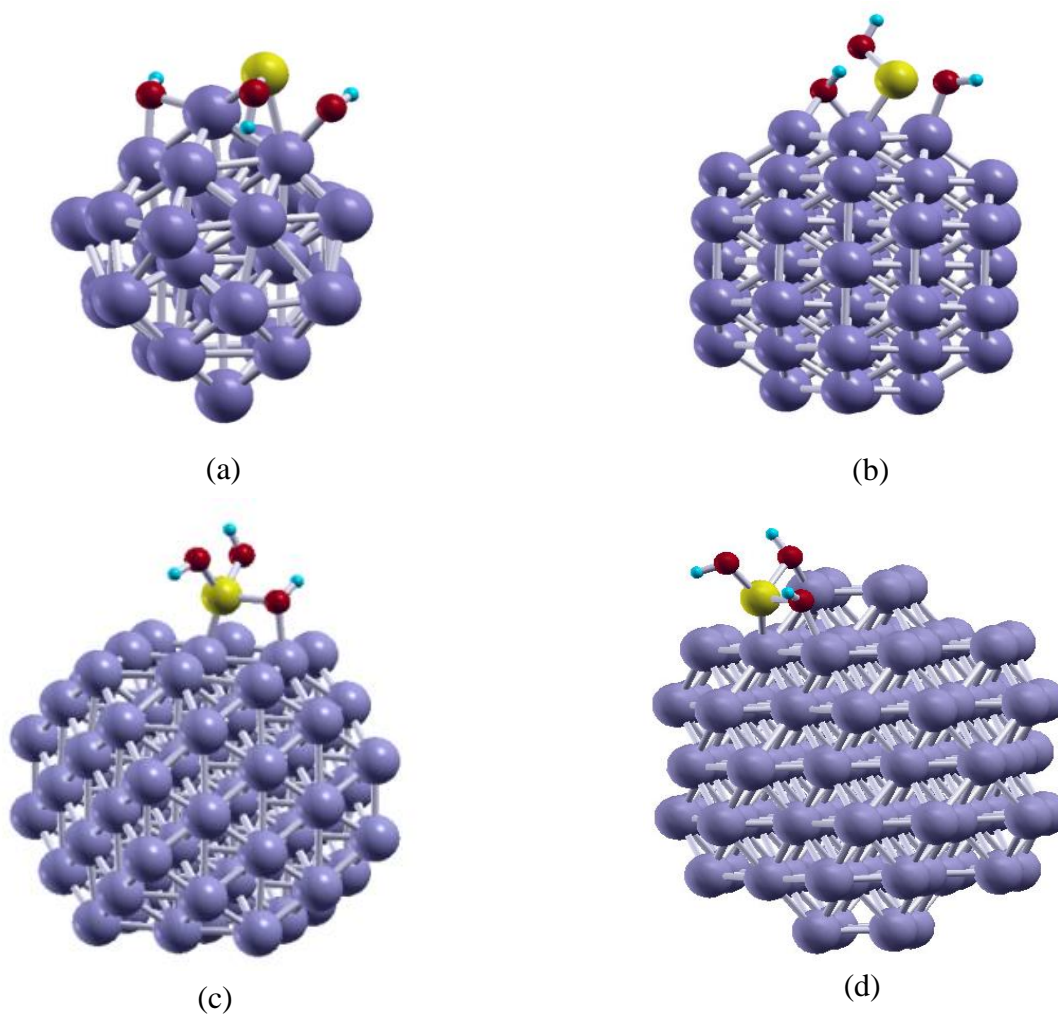


Figura 3.5. Adsorción y descomposición del H_3AsO_3 sobre los clusters de (a) Fe_{32} , (b) Fe_{59} . Adsorción de H_3AsO_3 sobre nanopartículas de Fe (c) NP80, (d) NP113.

Sobre la base de los resultados obtenidos para los diferentes sistemas, se realiza un análisis comparativo de las propiedades moleculares y electrónicas del ácido arsenioso adsorbido en la superficie Fe (110), el cluster Fe_{32} y la nanopartícula NP80.

Propiedades Electrónicas

Se analizó la adsorción de H_3AsO_3 en la superficie de Fe (110), el clúster de Fe_{32} y la nanopartícula NP80 para comprender la estructura electrónica, las propiedades magnéticas y el tipo de interacciones presentes entre el sustrato y el adsorbato. También evaluamos la densidad de estados total (DOS), la densidad de estados proyectada (PDOS) y la diferencia de densidad electrónica. Luego calculamos la transferencia de carga, mediante el método de Bader⁵⁰.

La densidad de estados describe la cantidad de estados monoelectrónicos en un intervalo de energía, en otras palabras, en una molécula la DOS es simplemente el diagrama de orbitales moleculares. Se componen de una serie de N líneas discretas que aparecen a valores de energía asociados con los autovalores de los N orbitales moleculares y se puede definir como:

$$\rho(\varepsilon) = \sum_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \quad (3.3)$$

siendo δ la distribución delta de Dirac

Por otro lado, las PDOS mostrarán la contribución de un determinado orbital atómico a cada uno de los N orbitales moleculares. De forma análoga, en un sistema extendido la PDOS refleja la contribución de un orbital atómico particular a la densidad de estados total y toma la forma:

$$\rho_i(\varepsilon) = \sum_n |\langle \psi_n | \Phi_i \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \quad (3.4)$$

Un análisis particularmente bueno para la comprensión de la adsorción y disociación de moléculas en una superficie se obtiene integrando sobre las PDOS. Al suponer que los orbitales moleculares, Φ_i , están bien presentados por los estados de Kohn y Sham de la superficie, ψ_n , la identidad $\sum_i |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = 1$ se pueden introducir en la ecuación (3.4) y la integral sobre el PDOS se convierte en

$$\int d\varepsilon \rho_i(\varepsilon) = 1 \quad (3.5)$$

La ecuación (3.5) es una medida de la superposición entre la superficie y el adsorbato; cuanto mayor es la integral, más fuerte es la interacción. La integral desde $-\infty$ hasta ε_F (Energía de Fermi), describe el llenado de los estados moleculares debido a la adsorción mientras que la integración desde ε_F hasta el ∞ es una medida de la interacción entre los orbitales moleculares vacíos con la superficie que están disponibles para romper enlaces.

3.4.5. Total DOS y PDOS para Fe (110), cluster Fe₃₂ y nanopartícula NP80.

La DOS total para cada sustrato se muestra en la Figura 3.6a, b y c. Estas tres densidades de estado muestran una distribución de estados similar, sin embargo, se aprecia una mayor discretización de estados para el cluster y la nanopartícula que para la superficie. Este fenómeno que se observa en los nanosistemas es producto de la contribución atómica del efecto finito del material. También posiblemente se debe a las diferentes participaciones de los orbitales d (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{zx} y d_{zy}) en la interacción. Además se puede observar que, dentro de los estados ocupados, la población de spin up es mayor que la del spin down.

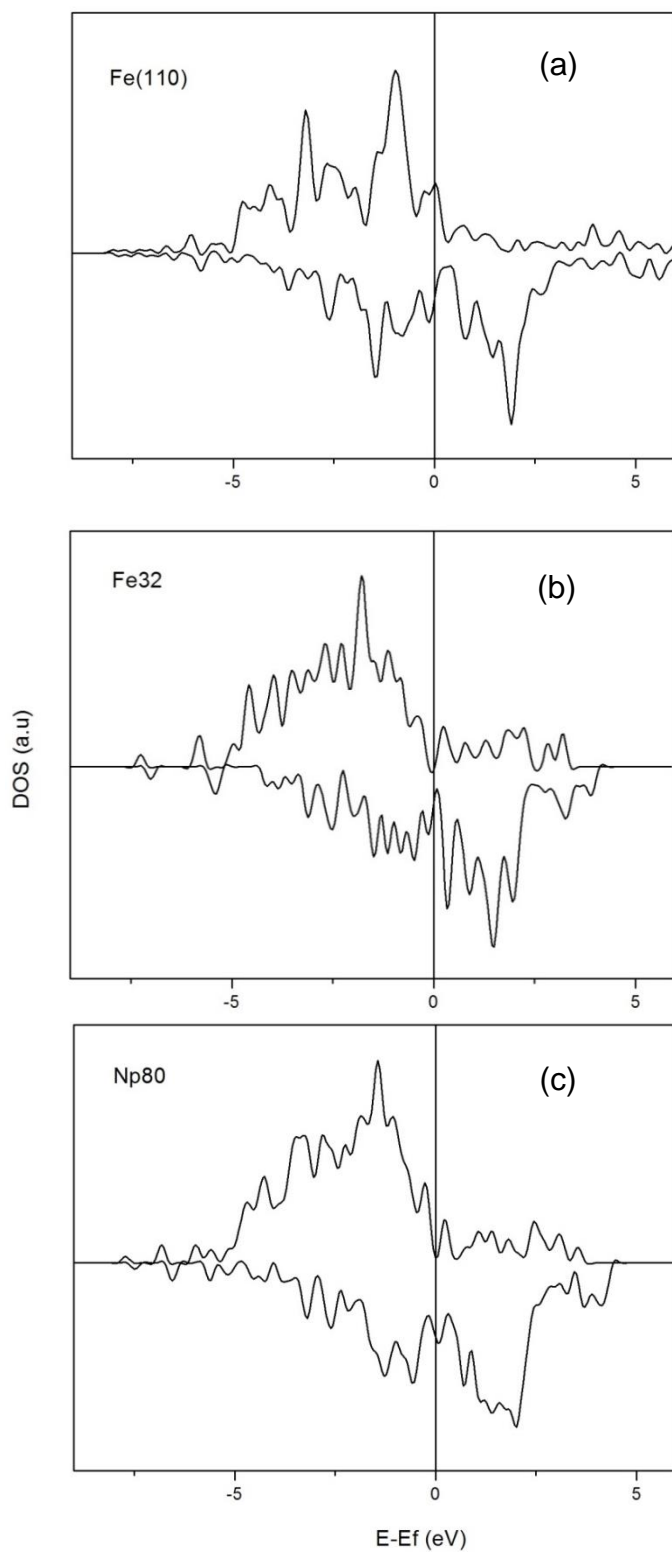


Figura 3.6. Total DOS para los tres sistemas estudiados de Fe: (a) Fe (110), (b) Fe₃₂ y (c) NP80.

Teniendo en cuenta que los electrones de valencia en los orbitales más externos de Fe desempeñan un papel clave en la adsorción y disociación del H_3AsO_3 , se proyectaron las DOS correspondientes a los orbitales atómicos p y d del átomo de Fe que interactúa con el arsénico. Estas proyecciones (PDOS) se realizaron para el átomo de la superficie (110), del cluster Fe_{32} y de la NP80 (ver Figuras 3.7 y 3.8). En estos gráficos se evidencia una participación significativa de los orbitales p y d en la interacción sustrato-adsorbato.

Las PDOS en los orbitales p (Figura 3.7) muestran una disminución de los estados desocupados y un aumento de los estados ocupados cuando se adsorbe el ácido. Este aumento es más pronunciado en el Fe_{32} que en la superficie extendida y el NP80.

Para el caso de las PDOS de la banda d de los sustratos, la interacción con el adsorbato produce un ligero ensanchamiento y desplazamientos de la banda d (Figura 3.8), de ~ -5.5 eV a ~ 4.5 eV por encima del nivel de Fermi, siendo esta característica más notable para el cluster Fe_{32} .

Se observó también una disminución significativa de la población de los estados *up* y al mismo tiempo un incremento de los estados *down* de la banda d del hierro, después de que el ácido se une a los sustratos, especialmente en la superficie extendida Fe (110) y en la NP80. Esta variación en la población de estados *up* y *down* indica que los electrones de valencia, inicialmente desapareados, del hierro (3d) se están apareando con los electrones de valencia del átomo de arsénico, reflejándose tal hecho con la disminución del momento magnético del hierro superficial que participa de la interacción covalente entre $\text{Fe}_1\text{-As}$ (ver Tablas 3.3 y 3.5).

Estos cambios importantes señalan el papel central de los orbitales d de hierro en la reactividad de la superficie y las nanopartículas, pero también se resalta una participación importante de los orbitales p, especialmente en el caso del cluster de Fe_{32} .

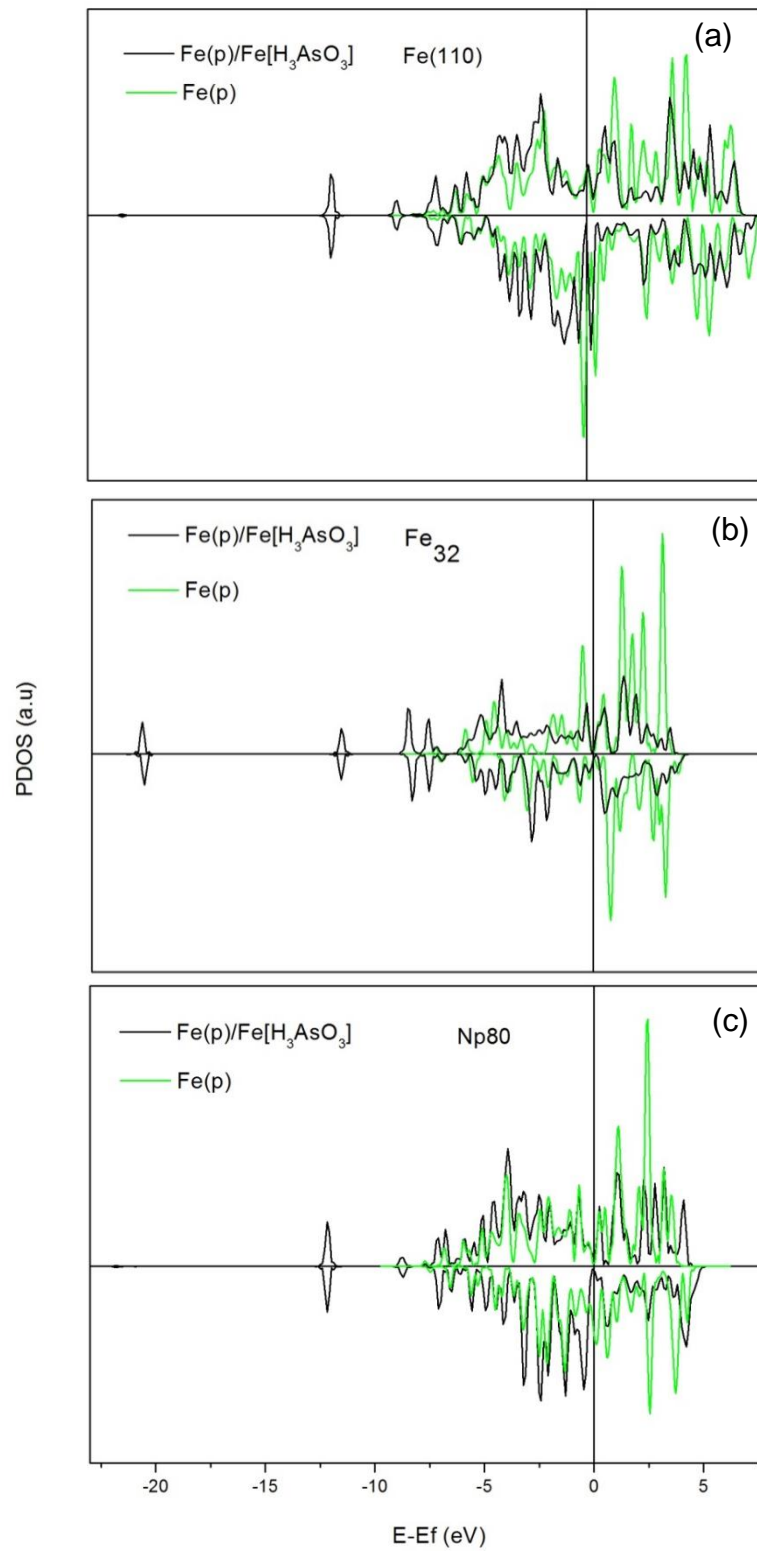


Figura 3.7. PDOS de los estados p del hierro no interactuantes (línea verde) e interactuando con el ácido (línea negra). (a) Fe (110), (b) Fe₃₂ y (c) NP80.

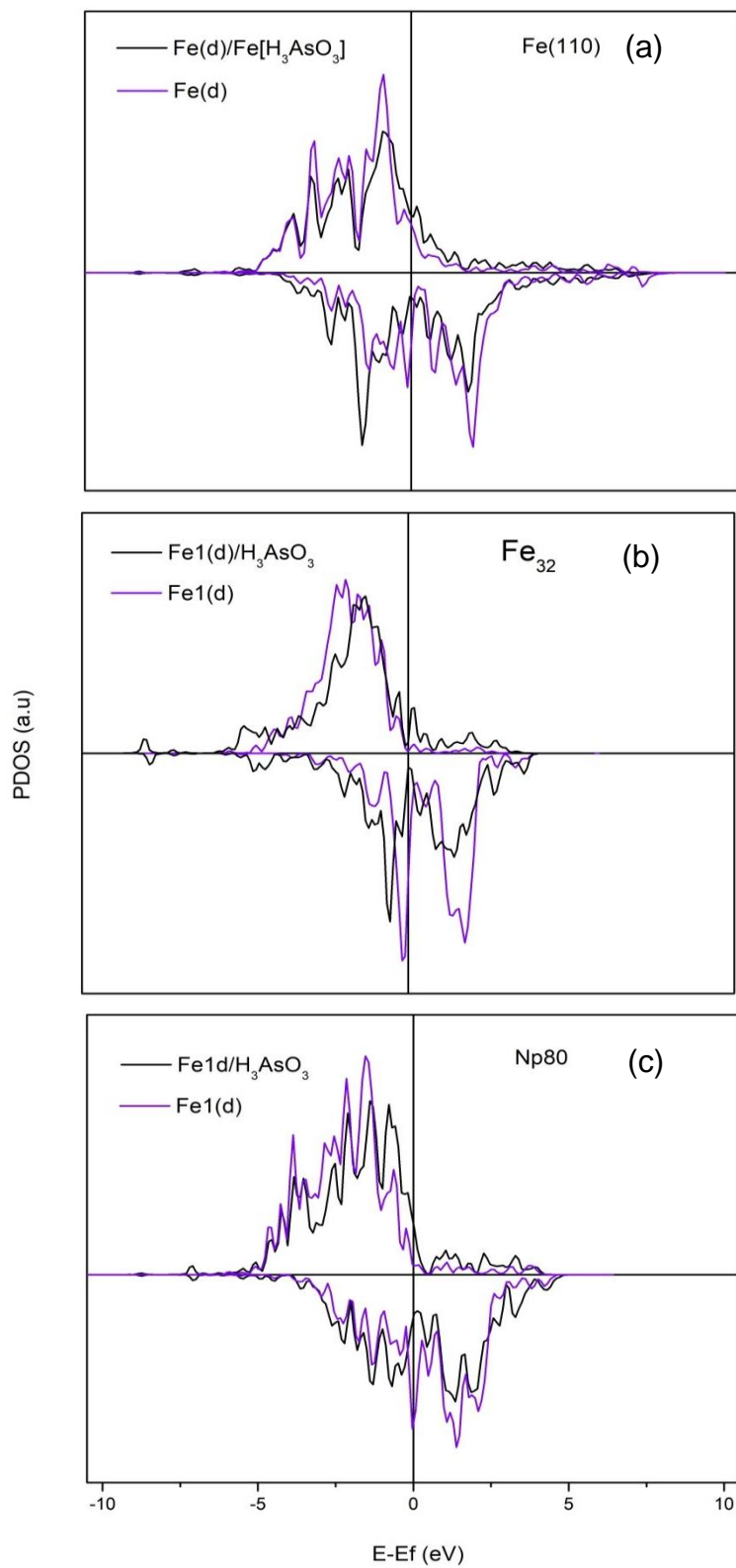


Figura 3.8. PDOS de los estados d del hierro no interactuantes (línea violeta) e interactuando con el ácido (línea negra). (a) Fe(110), (b) Fe₃₂ y (c) NP80.

En la Figura 3.9a, b y c se muestran las PDOS de los orbitales de hierro p y d y el orbital p del arsénico para la superficie extendida (110), NP80 y Fe₃₂ con la molécula de H₃AsO₃ a una distancia de 6Å del sustrato (sin adsorber). En estas figuras se observa una hibridación importante entre los estados d del hierro y los estados p del arsénico en un intervalo de energías entre ~ -5 eV y ~ -2eV (región enlazante); observar la superposición de los picos del estado p de As y Fe. Estos resultados permiten entender como los sistemas constituidos por Fe incluyen no solo orbitales d en la interacción con el ácido, sino también los orbitales p de su estructura electrónica.

A continuación, se muestran las PDOS de los sustratos de Fe limpios y sustratos de Fe que están interactuando con el H₃AsO₃ para los cinco estados d para Fe (110), Fe₃₂ y NP₈₀ en las Figuras 3.10, 3.11 y 3.12 respectivamente.

Como se puede ver en la Figura 3.10c, el orbital atómico dz^2 es el que desempeña el papel fundamental en la interacción entre la superficie Fe (110) y el ácido, ya que sufre la mayor distorsión cuando el ácido se adsorbe. Además, los otros orbitales d con componentes a lo largo del eje z, como $d(xz)$ y $d(yz)$, también muestran leves cambios, especialmente los estados de spin *down* (ver Figuras 3.10a y b).

En el caso del cluster de Fe₃₂, la mayor contribución a la interacción la realizan los orbitales atómicos $d(x^2-y^2)$ y $d(xy)$ (ver Figuras 3.11a y b). Esta contribución podría explicarse por la baja coordinación del átomo de Fe ubicado en un vértice del cluster.

Respecto a la NP80, también los orbitales d con componentes a lo largo del eje z, como $d(z^2)$, $d(xz)$ y $d(yz)$, los mismos que en la superficie extendida, son los orbitales protagónicos para realizar los enlaces con el ácido (ver Figuras 3.12a, b y c). Esta similitud entre la superficie Fe(110) y la NP80 se debe posiblemente a que la adsorción del ácido en la NP80 se da en la cara (110) del sistema nanoparticulado.

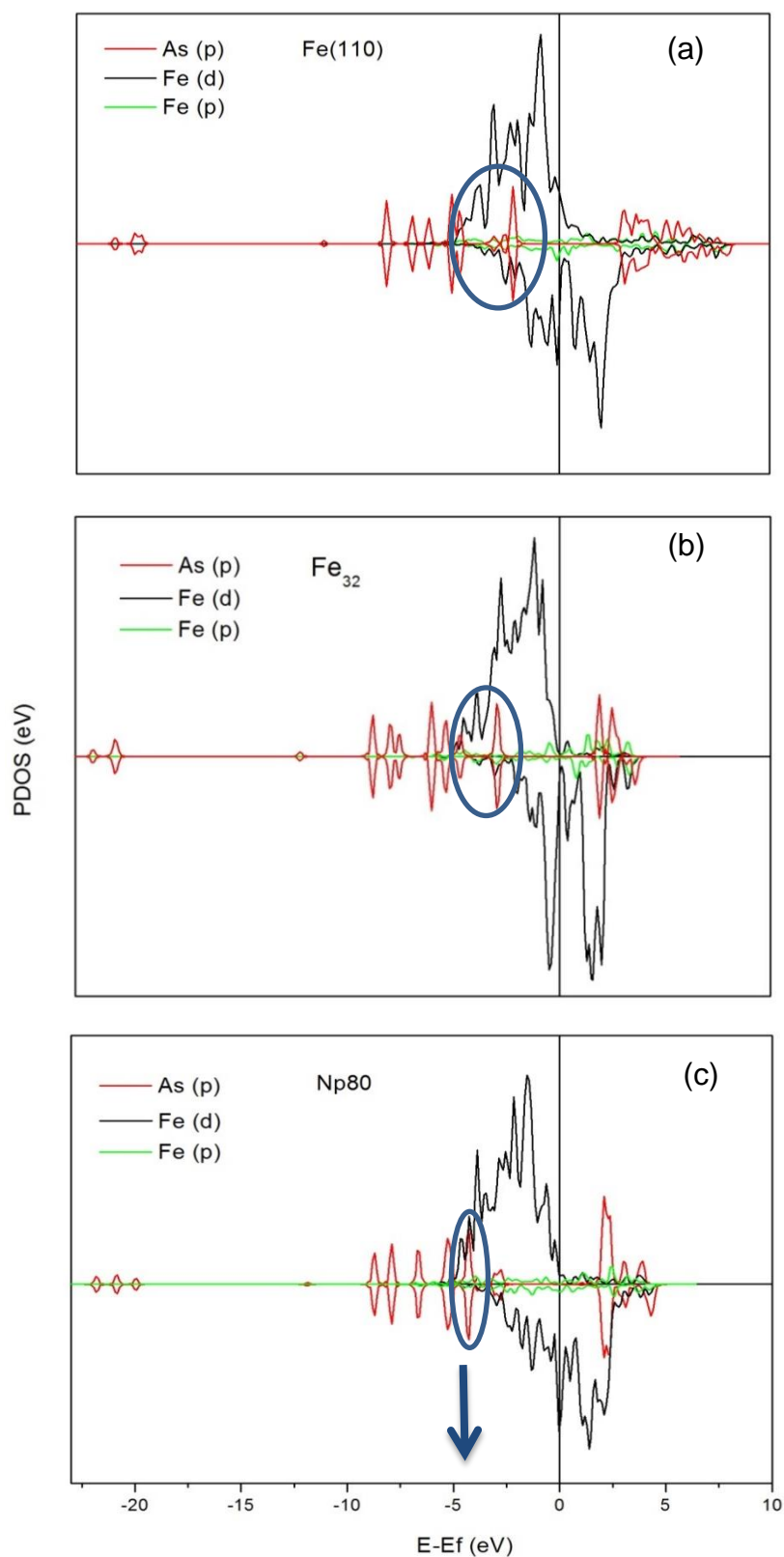


Figura 3.9. PDOS de los estados p y d del hierro y p del arsénico para (a) Fe (110), (b) Fe₃₂ y (c) NP80 ubicando la molécula de H₃AsO₃ a una distancia de 6Å.

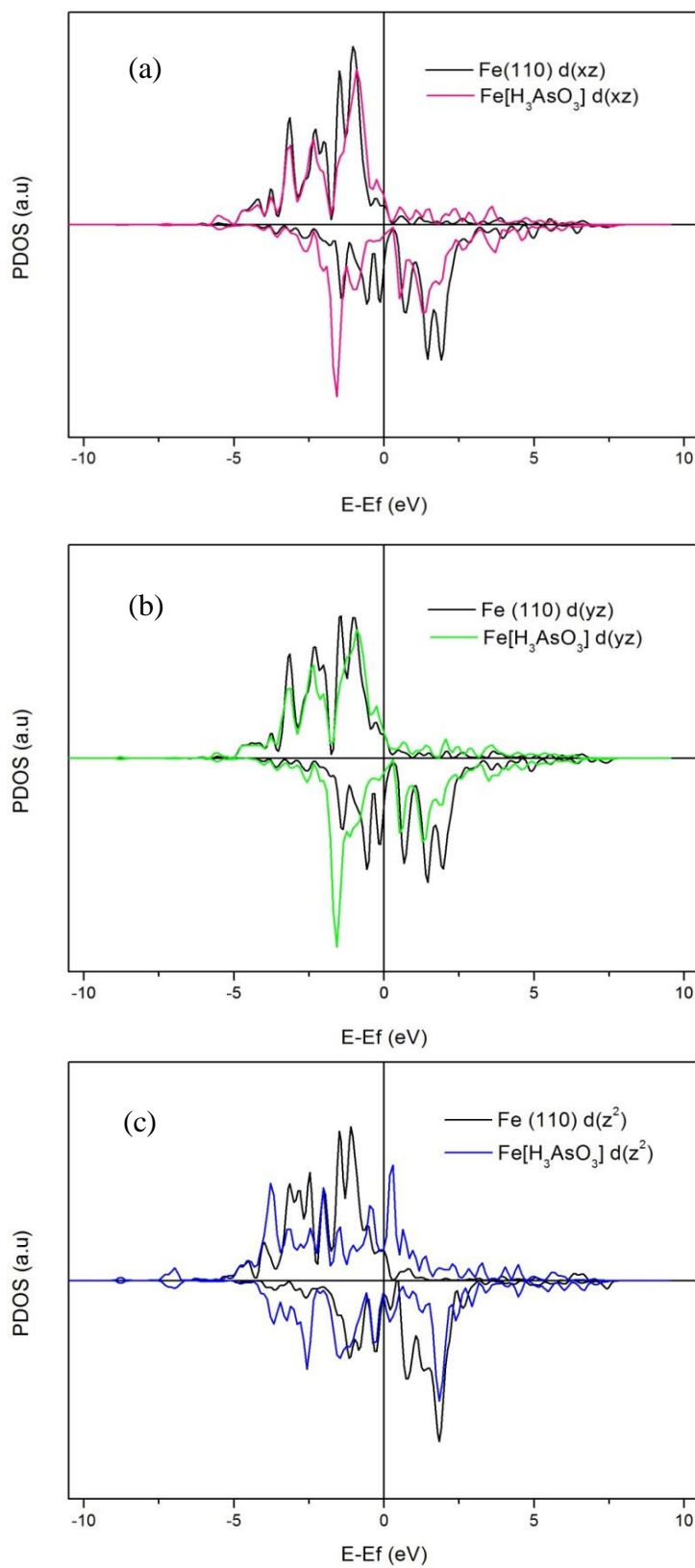


Figura 3.10. PDOS de la superficie limpia Fe(110) e interaccionado con el ácido Fe(110)/ H₃AsO₃ para los estados (a) $d(xz)$, (b) $d(yz)$ y (c) $d(z^2)$.

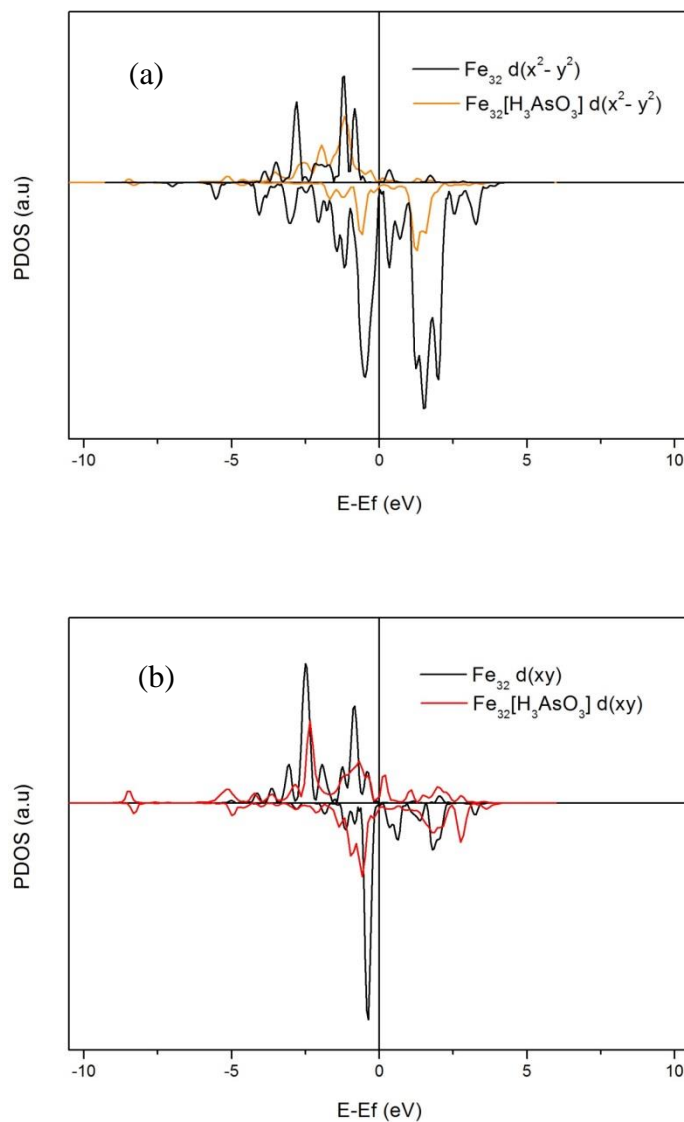


Figura 3.11. PDOS del cluster limpio Fe_{32} e interaccionado $\text{Fe}_{32}/\text{H}_3\text{AsO}_3$ para los estados (a) $d(x^2-y^2)$ y (b) $d(xy)$.

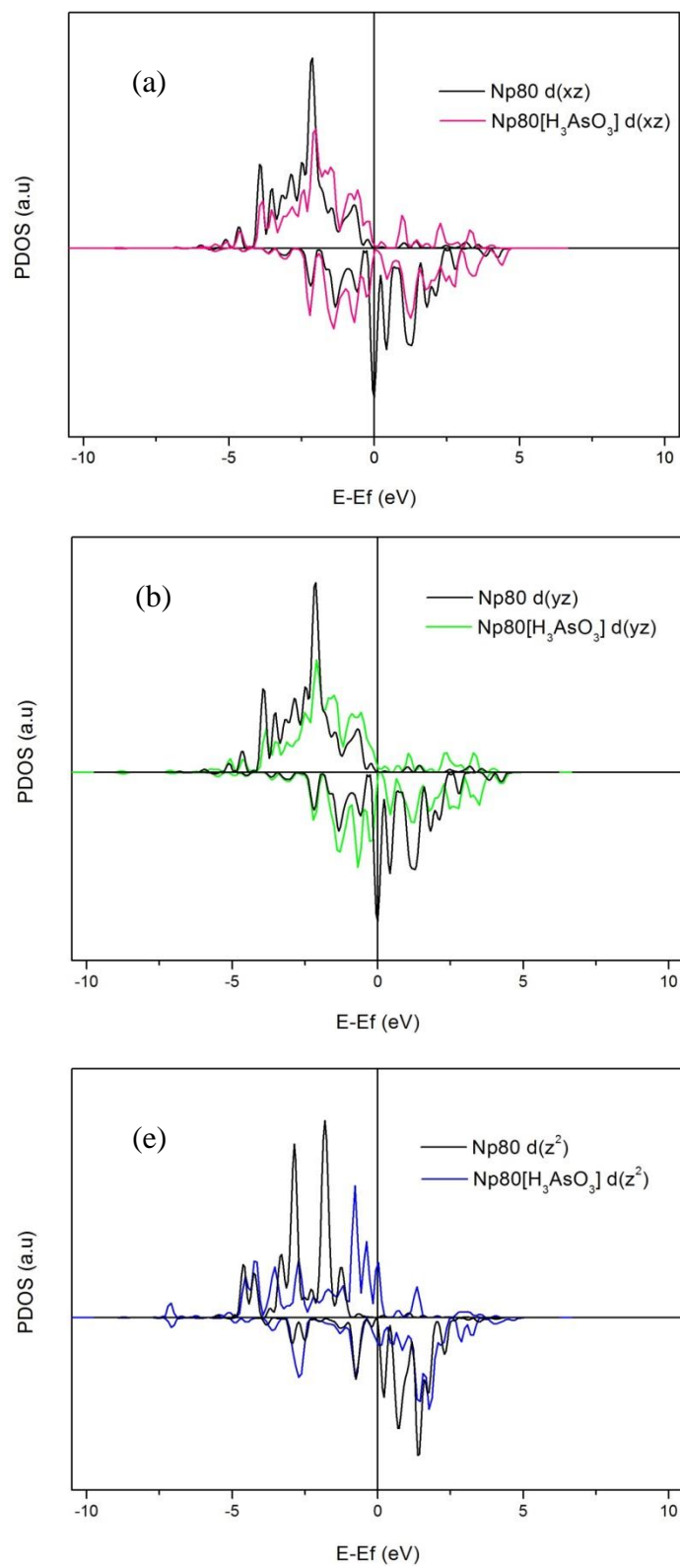


Figura 3.12. PDOS de la nanopartícula limpia NP80 e interaccionando NP80/H₃AsO₃ para los estados (a) d(xz), (b) d(yz) y (c) d(z²).

3.4.6. Diferencia de la densidad electrónica total para Fe (110), Fe₃₂ y NP80

La diferencia de densidad de electrónica se define de la siguiente forma:

$$\Delta\rho = \rho_{AB} - \rho_A - \rho_B$$

Donde ρ_{AB} corresponde a la densidad electrónica del sistema ($\text{H}_3\text{AsO}_3 / \text{Fe (110)}$), ρ_A a la densidad electrónica de H_3AsO_3 libre y ρ_B a la densidad electrónica del sustrato limpio de la superficie extendida de Fe.

La diferencia de densidad electrónica para los sistemas Fe (110)/ H_3AsO_3 y NP80/ H_3AsO_3 con respecto a los sustratos de Fe limpios y la molécula de H_3AsO_3 libre se muestra en la Figura 3.13. Los diagramas de contorno muestran claramente el tipo de enlaces formados entre el ácido y los sustratos de Fe. En la Figura 3.13a se puede observar una concentración (aumento) y localización intensa de densidad electrónica entre los átomos de Fe y As, lo que indicaría la formación de un enlace de tipo covalente. Por otro lado, una fuerte interacción entre los átomos de As y O del ácido y los dos átomos de Fe vecinos de la superficie de la NP80 permite confirmar la capacidad adsorbente que presenta las nanopartículas de hierro cero-valente. La Figura 3.13b también muestra una variación y deslocalización significativa en la densidad electrónica de los vecinos de Fe, producto del debilitamiento de los enlaces Fe-Fe, seguido de la oxidación de estos átomos, discusión que se realizó anteriormente (ver Tabla 3.2). Con respecto a Fe₃₂, este análisis no se pudo hacer porque, como hemos visto, la molécula de ácido pierde su geometría inicial cuando se adsorbe.

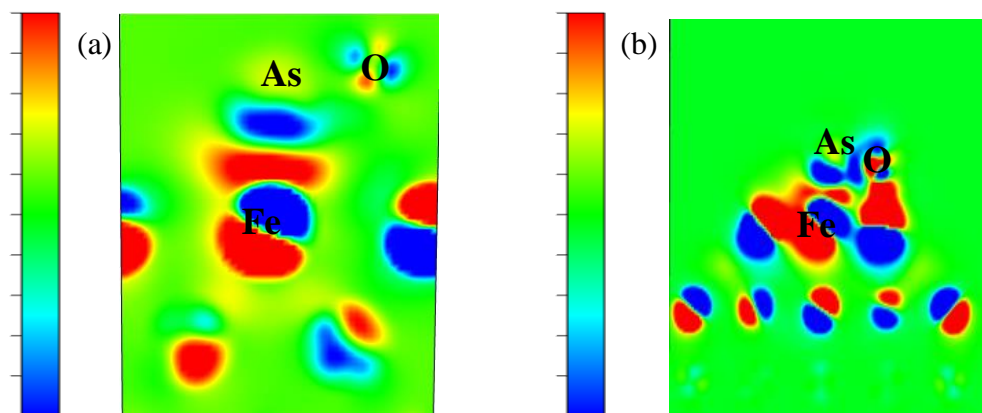


Figura 3.13. Diferencia de la densidad electrónica de: (a) Fe(110)/H₃AsO₃ - Fe(110) - H₃AsO₃, (b) NP80/H₃AsO₃ - NP80 - H₃AsO₃. Los diagramas de contorno se dibujaron trazando un plano perpendicular a la superficie. Los átomos de Fe corresponden a la primera capa del sustrato. Valores máximos de $\Delta\rho$ en rojo y los valores mínimos de $\Delta\rho$ en azul. Los valores de los diagramas de contorno se establecieron en 0.0015 e bohr⁻³.

3.4.7. Transferencia de carga entre el adsorbato y Fe (110), Fe₃₂ y NP80

En las Tablas 3.3, 3.4 y 3.5 se presentan las cargas atómicas de Bader y Momentos Magnéticos (MM) para los átomos superficiales de la superficie Fe (110), el cluster Fe₃₂ y la nanopartícula NP80, respectivamente y para el átomo de As del adsorbato.

En primer lugar, se puede observar que los momentos magnéticos hallados para el cluster y para la nanopartícula son superiores a los de los átomos de Fe de la superficie extendida, posibilitando una fácil extracción del agua con imanes.

De acuerdo con el análisis de las cargas atómicas calculadas con el método de Bader para la superficie extendida Fe (110), se observó que las cargas de los átomos que participan en la interacción directa, es decir, el Fe₁ de la superficie y el As se reducen ligeramente (ver la Tabla 3.3). Aquí hay que destacar que este átomo de metal presenta una disminución significativa del momento magnético, producto del apareamiento electrónico entre los orbitales atómicos del As con los del Fe. Por otro lado, los cuatro átomos de hierro

superficiales vecinos más cercanos perdieron carga electrónica, oxidándose por la interacción con H_3AsO_3 . Esta leve oxidación también se refleja en un aumento del momento magnético, en $\sim 0,1 \mu\text{B}$.

En el caso del cluster Fe_{32} , como se puede observar en la Tabla 3.4, Fe_2 y Fe_5 son los átomos más oxidados, ya que interactúan directamente con los átomos de oxígeno del ácido. El átomo de As se une a dos Fe superficiales (Fe_1 y Fe_2 , ver figura en Tabla 3.4) produciendo una disminución en ambos momentos magnéticos.

El análisis de las cargas de Bader para la NP80 muestra un comportamiento muy similar al encontrado para la superficie Fe (110) cuando el H_3AsO_3 se adsorbe. El átomo de Fe_1 en la superficie que interactúa directamente con el As toma carga electrónica y los otros átomos de Fe vecinos se oxidan. El átomo de Fe_5 es el más oxidado debido a su interacción con un oxígeno del ácido. También se ha observado una disminución significativa en el momento magnético del átomo superficial de Fe_1 , que se une al átomo de arsénico. Nuevamente explicamos este hecho atribuyendo un apareamiento parcial de los electrones desapareados de la banda d con los electrones p de la As, formando así un enlace covalente entre el átomo de As y el átomo de Fe de la superficie (ver el análisis anterior de PDOS). Los momentos magnéticos calculados de los átomos de Fe vecinos aumentan levemente su valor (hasta $\sim 0,1 \mu\text{B}$, ver Tabla 3.5).

Tabla 3.3. Cargas atómicas de Bader (Q) y Momentos Magnéticos (MM) (μ_B) para los átomos superficiales de la superficie extendida Fe (110) y el átomo de As del ácido comparado con los mismos parámetros cuando el ácido es adsorbido.

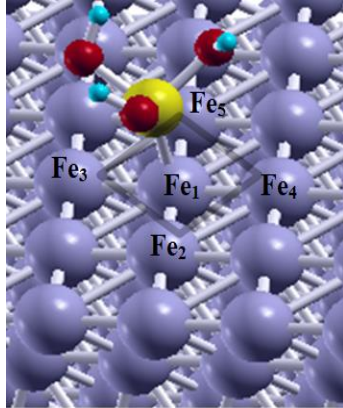
Sustrato	Bader (Q)		MM (μ_B)		
	Libre	Ads	Libre	Ads	
Fe(110)					
Fe ₁	-0,04	-0,17	2,36	1,27	
As	2,97	2,85	-	-	
Fe ₂	-0,02	0,05	2,36	2,49	
Fe ₃	-0,03	0,03	2,36	2,46	
Fe ₄	-0,04	0,07	2,36	2,50	
Fe ₅	-0,05	0,04	2,36	2,45	

Tabla 3.4. Cargas atómicas de Bader (Q) y Momentos Magnéticos (MM) (μ_B) para los átomos superficiales del cluster de Fe₃₂ y el átomo de As del ácido comparado con los mismos parámetros cuando el ácido es adsorbido.

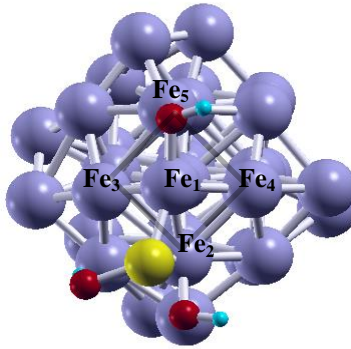
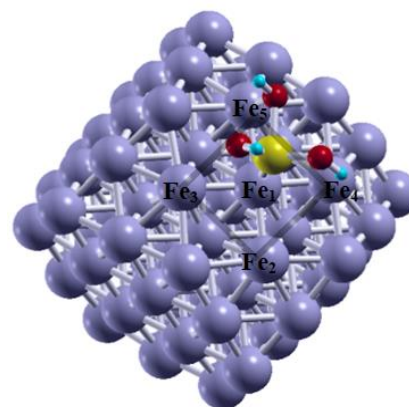
Sustrato	Bader (Q)		MM (μ_B)		
	libre	Ads	libre	Ads	
Fe ₃₂					
Fe ₁	-0,19	0,26	2,73	1,96	
As	2,97	1,41	-	-	
Fe ₂	0,07	0,30	2,74	2,47	
Fe ₃	0,07	0,11	2,74	2,77	
Fe ₄	0,07	0,06	2,74	2,81	
Fe ₅	0,07	0,40	2,74	2,78	

Tabla 3.5. Cargas atómicas de Bader (Q) y Momentos Magnéticos (MM) (μ_B) para los átomos superficiales de la nanopartícula de hierro NP80 y el átomo de As del ácido comparado con los mismos parámetros cuando el ácido es adsorbido.

Sustrato	Bader (e)		MM (μ_B)	
	Libre	Ads	Libre	Ads
NP80				
Fe ₁	0,14	-0,04	2,89	2,08
As	2,97	2,61	-	-
Fe ₂	0,03	0,09	2,82	2,89
Fe ₃	0,03	0,12	2,82	2,88
Fe ₄	0,01	0,00	2,82	2,85
Fe ₅	0,01	0,36	2,82	2,92



3.5. Conclusiones

Se evaluaron la quimisorción, fisisorción y la adsorción disociativa de los ácidos de arsénico en nanopartículas de hierro cero-valente a partir de sus propiedades energéticas, geométricas, electrónicas y magnéticas utilizando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). El H_3AsO_4 se descompone en ambas superficies extendidas de hierro, generando ácido arsenioso y oxidando la superficie del metal. Por otro lado, el H_3AsO_3 se descompone completamente en la superficie (111) y en los clusters más pequeñas, Fe_{32} y Fe_{59} . Un análisis más profundo del tipo de enlaces presentes entre los átomos de Fe superficiales de las diferentes nanopartículas y las moléculas ácidas, en comparación con las superficies extendidas, ha demostrado que las partículas más pequeñas tienen una mayor reactividad.

Las adsorciones del ácido arsenioso (H_3AsO_3) y arsénico (H_3AsO_4) que no sufrieron descomposición en los diferentes sustratos, han mostrado importantes componentes de dispersión en la energía de adsorción, con una contribución del 40%. La interacción del ácido arsenioso con los grupos más pequeños (Fe_{32} y Fe_{59}) implica la descomposición de la molécula adsorbida en fragmentos (AsOH) (OH) (OH), en las nanopartículas más grandes (NP80 y NP113) y en la superficie (110), el H_3AsO_3 conserva su configuración inicial libre y se une a la superficie a través de ambos átomos, As y O. Tanto el As como el átomo de Fe que interactúan se reducen ligeramente en la superficie (110) y NP80. Sin embargo, los cuatro hierros vecinos más cercanos se oxidan debido a la interacción con los oxígenos del H_3AsO_3 . En el caso del cluster de Fe_{32} , donde este ácido se descompone totalmente, se oxidan todos los átomos de Fe que interactúan.

Se observó una disminución de la población de spin *up* y, al mismo tiempo, el aumento de la población de spin *down* en los PDOS de los estados d después de que el ácido se uniera a los sustratos de hierro. Esto concuerda con la disminución del momento magnético también encontrado para el átomo de Fe que interactúa con el átomo de As del ácido. Los cambios importantes en el PDOS han señalado el papel central de los orbitales d del hierro en la reactividad de la superficie y las nanopartículas, pero también hallamos participación de los orbitales p en el caso del cluster Fe_{32} .

Por último, se debe destacar los momentos magnéticos mayores de los átomos de Fe del cluster y de la nanopartícula en comparación con la superficie extendida, ya que para estos sistemas nanoestructurados se siguen conservando su magnetización. Lo cual, hace de estas partículas de Fe buenos candidatos a considerar para la eliminación de As.

Capítulo 4

4. Efecto de la hidroxilación y solvatación sobre la reactividad de nZVI en la adsorción y descomposición de especies de arsénico

4.1. Antecedentes y motivaciones

Luego de estudiar las superficies y diferentes tamaños de partículas de Fe cerovalentes (nZVI) en condiciones anóxicas, es decir sin considerar el entorno acuoso, en este capítulo se ha evaluado el efecto que produce la hidroxilación y solvatación en la adsorción de los ácidos de arsénico sobre el nZVI. La importancia de caracterizar el tamaño del material de ZVI, radica en que al aumentar el área superficial específica permite que nZVI sea de 10 a 1000 veces más reactivo que el ZVI granular, y la capacidad de sorción también es mucho mayor, lo que genera una mayor capacidad reductora por gramo⁵⁴. Estudios relacionados con la adsorción, disociación y agregación del agua en superficies de hierro, han comprobado que As(III) se puede eliminar por adsorción en nZVI en un tiempo muy corto (escala de minutos) y se adsorbe fuertemente en nZVI en una amplia gama de entornos de pH y aniones⁵⁵. Evidentemente luego de estar expuesto en agua el material se oxida, formando pequeñas islas de óxido/hidroxi, mayoritariamente de magnetita, hematita e hidroxilos (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH) como cubierta del núcleo del Fe^0 . Estos productos de corrosión comienzan a competir como nuevos sitios de adsorción en el material. La forma que adquiere el material, hallada en varios trabajos experimentales, es “*core-shell*” o de núcleo-cascara⁵⁶. Las reacciones que dominan este proceso son de óxido-reducción, y experimentalmente se ha podido observar por medio de la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X de alta resolución (HR-XPS, por sus siglas en inglés),

cómo van quedando depositadas tanto en la capa como en el núcleo, especies de arsénico en sus tres estados de oxidación: As(V), As(III) y As(0) ⁵⁷.

El Material NanoFe® es un producto patentado en Santa Fe (Argentina) por la empresa Nanotek S.A. y es una tecnología novedosa. El nZVI es un material prometedor para la remediación *in situ* de aguas subterráneas debido a su gran área superficial, estructura *core-shell*, alta reactividad, cinética rápida, tamaño de partícula pequeño y sus propiedades magnéticas. Por lo tanto, se necesitarían cantidades muy pequeñas de nZVI para tratar un lote de agua contaminada, reduciendo aún más los costos. Contar con este producto en la Argentina, motiva a seguir explorando mejoras para la adsorción de contaminantes.

Con el objetivo de profundizar en el entendimiento de la adsorción de especies de arsénico en nZVI y su entorno, se utilizó la química cuántica (QM) para calcular propiedades químicas relacionadas con la termodinámica y la cinética de reacciones, parámetros espectroscópicos, geometrías moleculares y estructuras de estados de transición que podrían no ser observables experimentalmente. Esto permitiría seguir generando información en este tema desde el punto de vista teórico, pudiéndose correlacionar los resultados obtenidos en este capítulo con los experimentos reportados en la literatura.

Este capítulo se ha enfocado básicamente en representar y modelar la influencia que tiene el entorno que rodea al material de nZVI teniendo en cuenta la interacción entre los grupos OH⁻ y las moléculas de agua, donde la inclusión de los efectos de solvatación se realizó de manera explícita.

La discusión del capítulo 4 comienza analizando la interacción de los dos ácidos de arsénico en dos superficies extendidas de hierro. Con el objetivo de observar cómo afecta la formación de la mezcla óxido/hidroxi amorfo al núcleo de Fe⁰ en la adsorción de los ácidos arsénico (H₃AsO₄) y arsenioso (H₃AsO₃), se decidió inicialmente hidroxilar las superficies de Fe (110) y Fe(111) y luego hidratarlas. Se estudiaron estas dos superficies ya que estudios teóricos y experimentales han demostrado que las caras cristalinas (110) y la (111) del ZVI son las más estables termodinámicamente, de este material ⁵⁸. Luego, se estudió la adsorción de los ácidos en 2 clusters (Cs) de 32 y 59 átomos y en una nanopartícula (NP) de

80 átomos. Se calcularon propiedades moleculares, geométricas, vibracionales y electrónicas.

4.2. Detalles computacionales

Se realizaron cálculos DFT capa abierta para el estudio de las interacciones del H_3AsO_4 y H_3AsO_3 con dos superficies extendidas de hierro, dos clusters (Cs) y una nanopartícula (NP), hidroxiladas e hidratadas. La inclusión del efecto de solvatación se realizó de manera explícita. Los efectos de intercambio y correlación se describieron mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con la función propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)³⁷, implementada en el código VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)^{44,45}.

Las interacciones electrón-ión fueron descritas por el pseudopotencial de proyección de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés)^{45,46}. Los estados electrónicos de valencia se expandieron con una base de ondas planas con una energía cinética de corte de 415 eV lo que permitió una convergencia hasta 10^{-4} eV en la energía total. El criterio de convergencia para la optimización atómica se estableció en una diferencia de energía total menor que 10^{-3} eV para geometrías consecutivas. Estos parámetros se establecieron para las superficies extendidas, Fe (110) - Fe (111), Cs y para la NP. Se modelaron Cs esféricos de hierro, Fe_n , con $n = 32, 59$ átomos y una nanopartícula, NP_n , con $n = 80$ átomos. Cada grupo de átomos se ubicó en el centro de una caja, manteniendo una distancia de vacío mínima igual a 10 \AA para evitar la interacción entre sistemas vecinos, debido a la replicación de la celda unitaria. Antes de la simulación de la adsorción de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 , las geometrías de los Cs de hierro y la NP fueron relajados completamente. Tanto en las superficies extendidas como en los sistemas nanoestructurados se dejaron relajar los grupos OH⁻ y las moléculas de agua. El adsorbato también fue completamente relajado.

Las superficies fueron representadas por 6 capas atómicas y con una celda de (3×3) para evitar interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, además de considerar la región de vacío de 10 \AA en el eje Z. Para la integración de la zona Brillouin, se utilizó una malla Monkhorst-Pack para los puntos k de $2 \times 2 \times 1$ ⁴⁸.

El parámetro de celda, la energía de corte, el tamaño de la supercelda, el número de capas atómica que representa las superficies extendidas, así como la distancia de vacío y el número de puntos k, fueron inicialmente evaluados y optimizados.

En el caso de los Cs y la NP, se utilizó un punto Gamma Γ . Los cálculos se realizaron utilizando una corrección empírica para determinar las fuerzas de dispersión de van der Waals, según lo sugerido por Grimme⁵⁹ e indicado a continuación:

$$E^{\text{DFT-D}} = E^{\text{DFT}} + E^{\text{disp}} \quad (4.1)$$

donde $E^{\text{DFT-D}}$ es la energía total, E^{DFT} es la energía total de Kohn–Sham que se obtiene a partir del PBE puro y E^{disp} es la corrección empírica de dispersión.

El cálculo de la energía de adsorción (E_{ads}) se realizó utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{subst+mol}} - (E_{\text{subst}} + E_{\text{mol}}) \quad (4.2)$$

donde $E_{\text{subst+mol}}$ es la energía total del sistema formado por la molécula y el sustrato, E_{subst} es la energía del cluster (C) o NP, y E_{mol} es la energía de las moléculas aisladas. Los modos vibracionales se asignaron mediante el uso del software Jmol para visualizar los vectores propios, que muestran cómo se desplazan los átomos en la vibración.

El análisis de la reestructuración de la densidad de carga producto de la adsorción, se realizó mediante el cálculo de la diferencia de densidad de carga electrónica producida por el proceso de adsorción. La diferencia de densidad electrónica alrededor de los átomos de la superficie se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{C+H}_3\text{AsO}_3} - \rho_{\text{C}} - \rho_{\text{H}_3\text{AsO}_3} \quad (4.3)$$

donde $\rho_{\text{C+H}_3\text{AsO}_3}$ es la densidad de carga del cluster con la molécula, ρ_{C} es la densidad de carga del cluster aislado, y $\rho_{\text{H}_3\text{AsO}_3}$ es la densidad de carga de la molécula del ácido aislada.

Para entender las interacciones y los enlaces entre el sustrato y adsorbato se utilizaron los conceptos de densidad de estados proyectada (PDOS).

El estado de transición (ET) se obtuvo siguiendo los siguientes pasos: a) Se encontró el ET más probable utilizando el método NEB^{60,61}. b) El sistema fue relajado usando un algoritmo cuasi-Newton (convergencia menor a 0,05 eV/átomo). c) Se realizó un análisis de frecuencia para confirmar que se trata de un ET. La energía de activación se calculó usando la ecuación:

$$E_a = E_{ET} - E_{EI} \quad (4.4)$$

donde E_{ET} y E_{EI} son la energía del estado de transición e inicial (EI), respectivamente.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Adsorción de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 en la superficie (110) hidroxilada e hidratada

Se estudió la hidroxilación de la superficie, siendo ésta la primera etapa de la oxidación del hierro que conduce a la formación del óxido amorfo. La formación del óxido en la superficie del Fe^0 lleva un tiempo aproximado de 2fs como lo indican los autores⁶². Lo que se observó inicialmente es que los dos ácidos estudiados en nuestro trabajo quedan fisisorbidos en la primera monocapa de los hidróxidos adheridos al sustrato, por medio de interacciones puentes de hidrógeno, observando el significativo protagonismo de las interacciones de van der Waals. En la Tabla 1 se puede observar como las contribuciones de van der Waals representan ~50% de las energías de adsorción E_{ads} (ver Figuras 4.1 y 4.2).

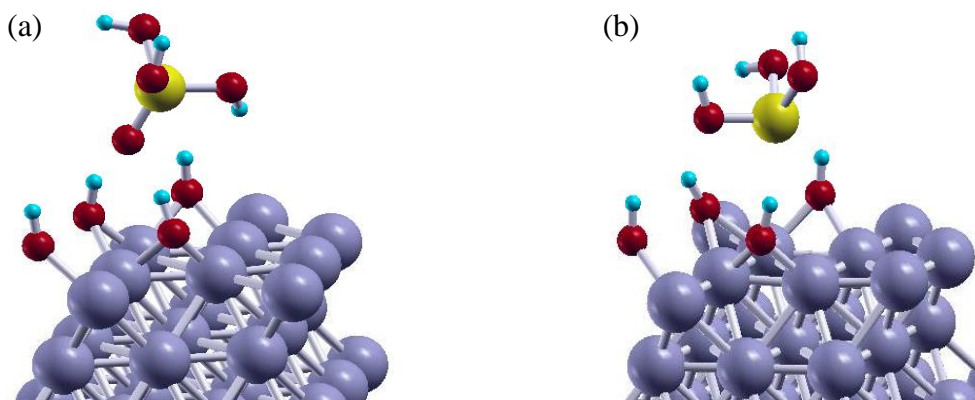


Figura 4.1. Adsorción de (a) H_3AsO_4 y (b) H_3AsO_3 sobre la superficie de Fe (110) hidroxilada.

Las distancias de enlace As-Fe aumentan en $\sim 3\text{\AA}$ respecto a los sistemas sin hidroxilar (ver capítulo 3). Una vez hidroxilada la superficie se evaluó el comportamiento de la adsorción de ambos ácidos, agregando moléculas de agua en forma explícita. Analizando las E_{ads} obtenidas, se ha observado un aumento (en valor absoluto) de $\sim 0,3\text{ eV}$ respecto a las E_{ads} para los sistemas solo hidroxilados, indicando que las contribuciones de van der Waals y las interacciones de puentes de hidrógeno se incrementan al solvatar el sistema, atrapando las diferentes especies de arsénico. Observar, que aunque para ambos ácidos se incrementan las distancias interatómicas $d(\text{As-Fe})$ y $d(\text{O-Fe})$, sin embargo, los enlaces puente hidrógeno disminuyen significativamente (ver Tabla 4.1).

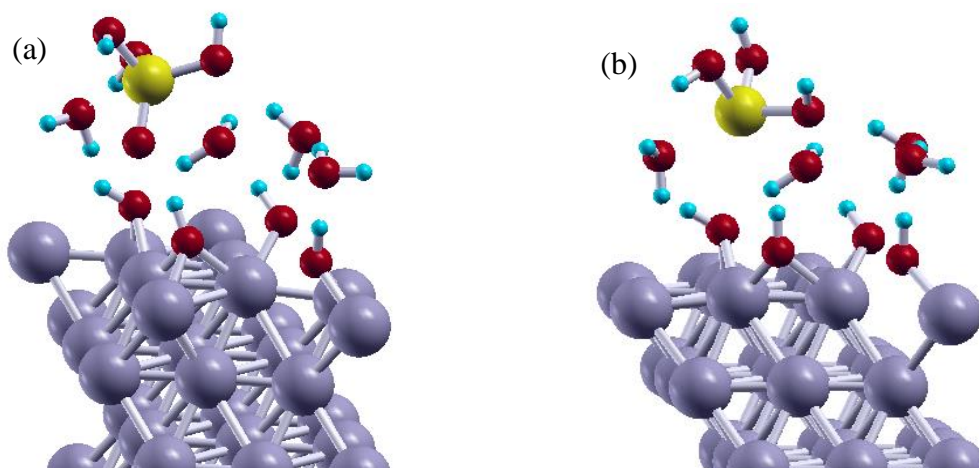


Figura 4.2. Estructuras optimizadas de los ácidos (a) H_3AsO_4 y (b) H_3AsO_3 , adsorbidos en la superficie de Fe (110) en presencia de $-\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 4.1. Energías de adsorción (eV) de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 sobre la superficie extendida Fe (110) hidroxilada. Longitudes de enlace y contribuciones de van der Waals mostradas entre paréntesis.

Sustratos hidroxilados	E_{ads} (E_{vdw}) eV	$d(\text{As-Fe})$ Å	$d(\text{O-Fe})$ Å	$d(\text{O-H})$ Å enlace de H
Fe(110)+ H_3AsO_3	-0,68 (-0,51)	4,32	2,26	~2,72
Fe(110)+ H_3AsO_4	-0,78 (-0,38)	5,34	1,88	~1,80
Sustratos -OH+H_2O	E_{ads} (E_{vdw}) eV	$d(\text{As-Fe})$ Å	$d(\text{O-Fe})$ Å	$d(\text{O-H})$ Å enlace de H
Fe(110)+ H_3AsO_3	-0,90 (-0,53)	~4,60	~4,70	~1,79
Fe(110)+ H_3AsO_4	-1,10 (-0,55)	~5,70	~4,50	~1,78

4.3.2. Adsorción de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 en la superficie (111) hidroxilada e hidratada.

En la superficie (111) hidroxilada, los ácidos son quimisorbidos con E_{ads} de -3,85 eV y -2,43 eV para H_3AsO_4 y H_3AsO_3 , respectivamente. Para el caso del H_3AsO_4 , este ácido queda adsorbido por dos átomos del adsorbato, el oxígeno no protonado y uno de sus oxígenos protonados, siendo esta configuración la de mayor afinidad entre el H_3AsO_4 y los sitios disponibles del sustrato (ver Figuras 4.3). La molécula de H_3AsO_3 se adsorbe de manera bidentada interactuando con el hierro por medio del arsénico y un oxígeno (ver Figura 4.4).

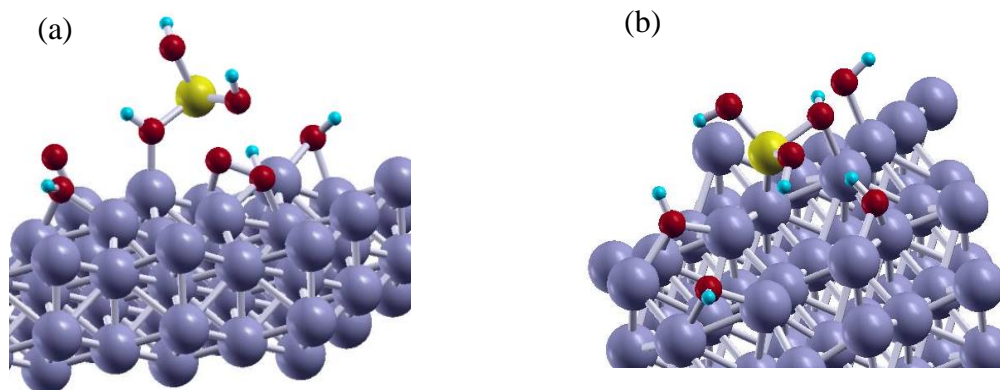


Figura 4.3. Adsorción de (a) H_3AsO_4 y (b) H_3AsO_3 sobre la superficie de Fe (111) hidroxilada.

Cuando se realiza la solvatación de la superficie inicialmente hidroxilada, encontramos que las moléculas de agua, se mantienen en forma molecular, es decir, no se disocian. A continuación, estudiamos la adsorción de los ácidos en presencia de la bicapa de solvatación ($\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$) en la superficie (111), y encontramos que las E_{ads} disminuyen con respecto a los valores hallados para las superficies sólo hidroxiladas. Estos cambios pueden ser atribuidos a la disposición de las capas atómicas de los átomos, generándose más sitios *fcc-Hollow* y *hcp-Hollow* en el sustrato.

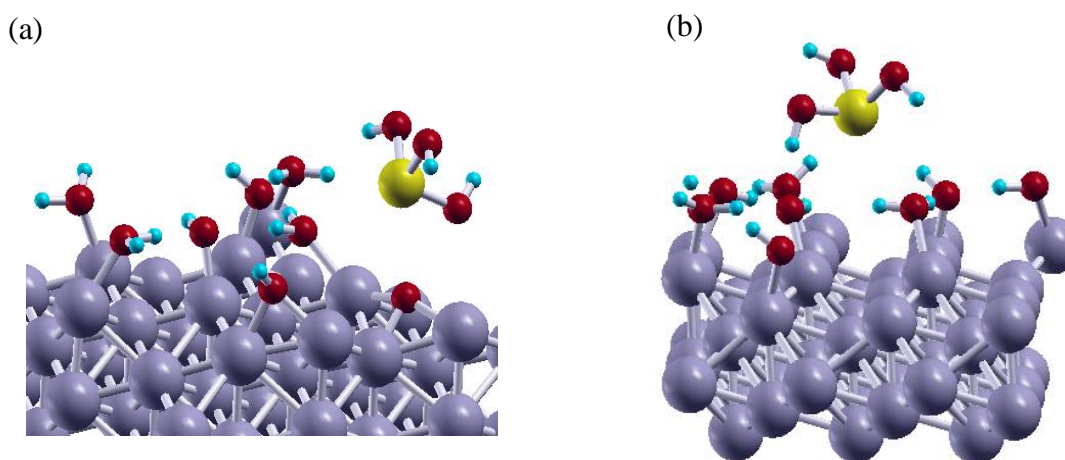


Figura 4.4. Estructuras optimizadas de las moléculas de ácido (a) H_3AsO_4 y (b) H_3AsO_3 , adsorbidos en la superficie de Fe (111) cubierta por $-\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 4.2. Energías de adsorción (eV) de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 sobre la superficies extendida de Fe(111) hidroxilada y solvatadas $-\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$. Contribuciones de van der Waals mostradas entre paréntesis y longitudes de enlace.

Sustratos hidroxilados	E_{ads} (E_{vdw}) eV	$d(\text{As-Fe})$ Å	$d(\text{O-Fe})$ Å	$d(\text{O-H})$ Å enlace de H
Fe(111)+ H_3AsO_3	-2,43 (-0,95)	2,24	2,10	1,84
Fe(111)+ H_3AsO_4	-3,85 (-0,69)	4,38	(2,00-2,12)	1,79
Sustratos -OH+H₂O	E_{ads} (E_{vdw}) eV	$d(\text{As-Fe})$ Å	$d(\text{O-Fe})$ Å	$d(\text{O-H})$ Å enlace de H
Fe(111)+ H_3AsO_3	-0,70(-0,36)	~5,40	~4,58	~1,78
Fe(111)+ H_3AsO_4	-2,78(-0,66)	~3,40	~1,90	~3,10

4.3.3. Adsorción de H_3AsO_3 en clusters y una nanopartícula de nZVI hidroxilados e hidratados

Luego de estudiar los planos más reactivos del sustrato de ZVI, estudiamos la adsorción del H_3AsO_3 sobre dos Cs de 32 y 59 átomos y en una NP de 80 átomos (ver Tabla 4.3). Los resultados muestran que los grupos hidroxilos en los Cs estabilizan la configuración inicial de la molécula de H_3AsO_3 . Una situación distinta se observa en los Cs sin hidroxilar, ya que en estos dos sistemas el ácido se descompone, es decir, los grupos hidroxilos disminuyen el poder reductor del ZVI (ver capítulo 3). Como se puede observar en la Figura 4.5(c) para el caso de la NP80, el ácido conserva su configuración inicial, al igual que cuando se adsorbe en el hierro sin hidroxilar, algo que sí se modificó fue el enlace As-O₃H, el cual sufrió un alargamiento de 1,94Å a 2,88Å, es decir 0,94Å.

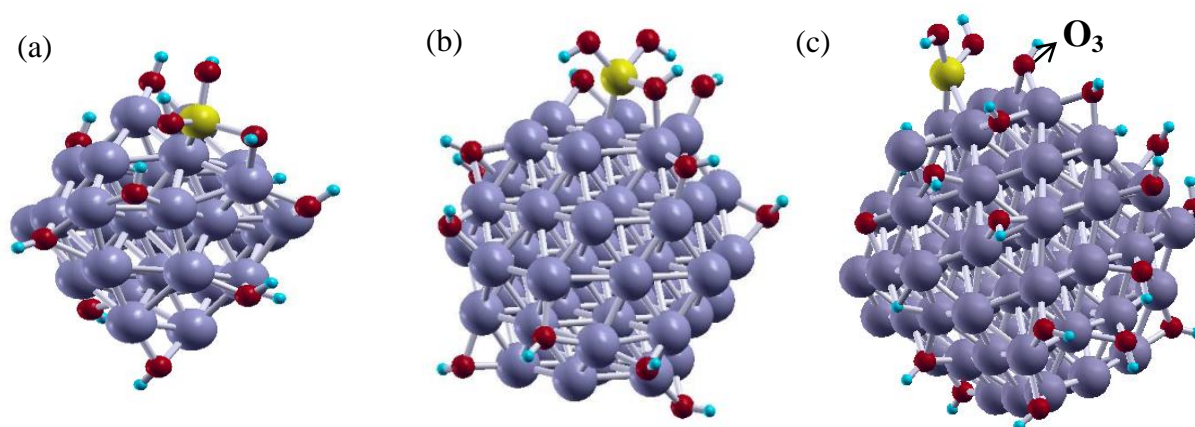


Figura 4.5. Adsorción de H_3AsO_3 sobre Cs y NP de (a) Fe_{32} , (b) Fe_{59} y (c) NP80, hidroxilados.

Luego de discutir la incidencia que tienen los grupos hidroxilo en la adsorción de las moléculas de ácido, se realizaron los cálculos pertinentes hidratando los Cs y NP de ZVI. Al igual que en las superficies (110) y (111), en los Cs y la NP el agua no se disocia. Cuando se adsorbe el H_3AsO_3 en los Cs el ácido conserva su geométrica molecular y a diferencia de las superficies, este se adsorbe directamente en los átomos superficiales de hierro del nanomaterial (Figura 4.5).

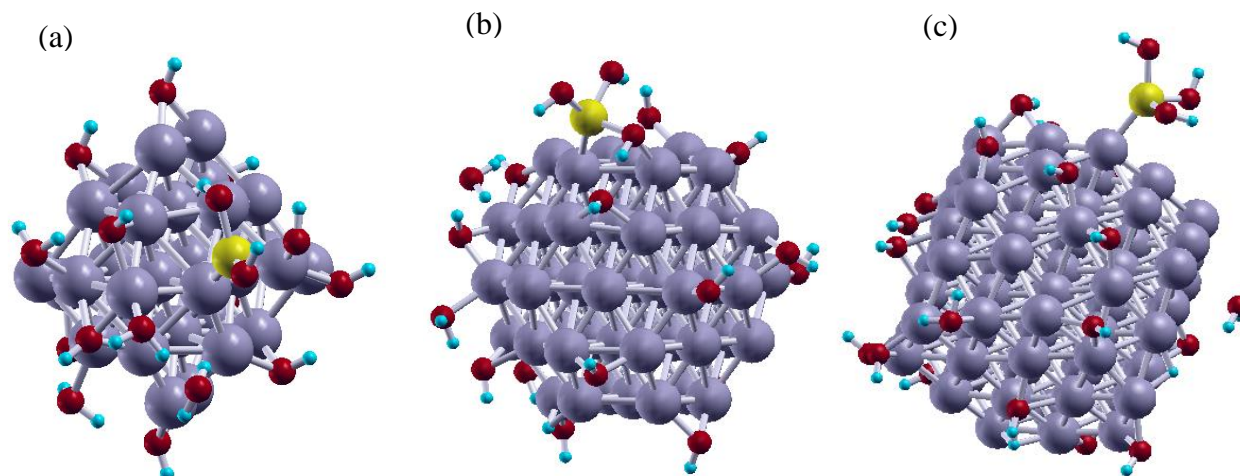


Figura 4.6. Adsorción de H_3AsO_3 sobre Cs y NP de (a) Fe_{32} , (b) Fe_{59} y (c) NP80, hidroxilados e hidratados

Tabla 4.3. Energía de adsorción (eV) de H_3AsO_3 sobre Fe_{32} , Fe_{59} y NP80 nZVI hidroxilados e hidratados. Distancias de enlace y contribuciones de van der Waals mostradas entre paréntesis.

Sustratos hidroxilados	E_{ads} (E_{vdw}) eV	$d(\text{As-Fe})$ Å	$d(\text{O-Fe})$ Å
Fe_{32}	-2,26 (-0,49)	2,18	2,17
Fe_{59}	-1,42 (-0,68)	2,27	2,14
NP80	-1,52 (-0,56)	2,24	2,01
Sustratos -OH- H_2O	E_{ads} (E_{vdw}) eV	$d(\text{As-Fe})$ Å	$d(\text{O-Fe})$ Å
Fe_{32}	-2,42 (-0,62)	2,24	2,10
Fe_{59}	-1,78 (-0,55)	2,25	2,06
NP80	-0,88 (-0,34)	2,31	3,35

4.3.4. Propiedades vibracionales de los compuestos de nZVI hidroxilados e hidratados

Con el estudio de las propiedades vibracionales, se pudo elucidar como se mantienen las configuraciones geométricas de esfera interna y los complejos bidentados entre el H_3AsO_3 y los hierros superficiales del material, para los diferentes tamaños del sustrato (ver Tabla 4.4). Estos resultados indican que los enlaces As-OH se fortalecen con un mayor grado de protonación.

Tabla 4.4. Frecuencias de vibración de estiramiento (en cm^{-1}) de la adsorción H_3AsO_3 sobre los compuestos de nZVI hidroxilados y en presencia ($\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$).

nZVI OH ⁻	ν(As-O)			ν(O-H)		
	As-O ₁ H	As-O ₂ H	As-O ₃ H	O ₁ -H	O ₂ -H	O ₃ -H
NC ₃₂	557	579	443	3683	3696	3650
NC ₅₉	627	686	515	3656	2856	3640
NP80	532	475	82	3617	3693	3692
nZVI -OH-H ₂ O	ν(As-O)			ν(O-H)		
	As-O ₁ H	As-O ₂ H	As-O ₃ H	O ₁ -H	O ₂ -H	O ₃ -H
NC ₃₂	606	570	413	3678	3312	3658
NC ₅₉	607	645	478	3702	3648	3137
NP80	559	627	617	3679	3653	3714
H₃AsO₃	580	620	542	3734	3695	3703

Observar que el valor de la frecuencia de estiramiento $\nu(\text{As-O})$ para As-O₃H en NP80 hidroxilada, disminuye apreciablemente hasta 82 cm^{-1} , mostrando la ruptura del enlace covalente. Este importante cambio se ve reflejado en el alargamiento de la distancia As-O₃ en $0,94\text{Å}$. Como se puede observar, en todos los sustratos a excepción de NP80 con entorno $\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$, donde el ácido se adsorbe en forma bidentada, los modos de vibración de estiramiento de As-O₃ disminuyen con respecto al ácido libre, indicando un

debilitamiento del enlace, producto de la deslocalización electrónica. Esta deslocalización se debería a una transferencia de carga desde el sustrato metálico hacia los orbitales antienlazantes de As-O₃. El resto de los valores de ν son asignadas a vibraciones de estiramiento simétrico de los grupos As-OH, los cuales se correlacionan con resultados experimentales y teóricos de otros autores^{63,64}.

De acuerdo a estos resultados se decidió estudiar las propiedades electrónicas del Fe₃₂ inmerso en OH+H₂O, ya que fue este cluster de nZVI el que más reactividad presentó frente al H₃AsO₃.

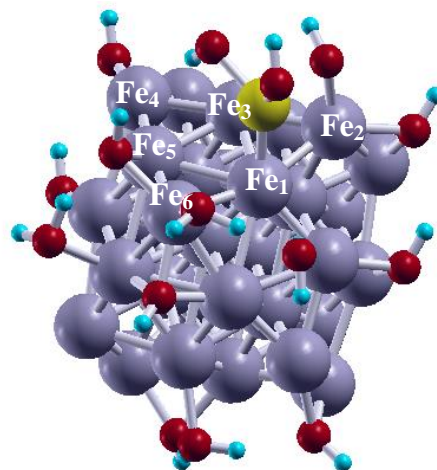
4.3.5. Propiedades electrónicas del cluster de 32 átomos en presencia de -OH+H₂O

Cargas de Bader (Q) y momentos magnéticos (MM)

Con respecto al análisis de las cargas de Bader, se consideraron cargas puntuales para cada átomo. El átomo de arsénico sin interactuar con el átomo de hierro superficial, tiene una carga de 2,99e, cuando éste es adsorbido sobre el cluster en un sitio top del átomo de hierro superficial, toma carga negativa y dicha transferencia es aproximadamente de 0,44e. Por otro lado, mayoritariamente la región de la superficie adquiere carga positiva, ver Tabla 4.5, donde se puede apreciar que la mayoría de los átomos superficiales de hierro son oxidados. Además, se puede observar cómo se produce una gran polarización entre la interface del adsorbato y el sustrato (ver más adelante el análisis de la diferencia de densidad de carga total).

Tabla 4.5. Cargas de Bader para el Fe₃₂ con -OH+H₂O

Sustrato	Q [e]		MM (μ_B)	
	libre	Ads	libre	Ads
Fe ₃₂				
Fe _{1-As}	0,18	-0,08	2,83	2,17
Fe _{2-O}	-0,04	0,60	2,87	3,01
Fe ₃	-0,04	0,08	2,89	2,83
Fe ₄	0,38	0,31	2,89	2,90
Fe ₅	0,70	0,24	2,78	2,70
Fe ₆	0,37	0,86	2,51	3,06
As	2,99	2,58	-	-
O ₁	-1,97	-1,92	-	-



Con respecto a los momentos magnéticos, vemos como el Fe₁ es el que más variación presenta, ya que posiblemente sus electrones desapareados de la banda d con los electrones del átomo de arsénico están formando una interacción de carácter fuerte.

Análisis de PDOS para el Fe₃₂ con -OH+H₂O y diferencia de densidad electrónica total

Con el objetivo de analizar la estructura electrónica del sistema Fe₃₂/H₃AsO₃, se calcularon las PDOS, para los átomos específicos que interaccionan en la formación del complejo superficial. En la Figuras 4.7b, se muestran la proyección de la banda d de los átomos de hierro superficiales que se enlazan con los orbitales p de los átomos de As y O del adsorbato, cuyas bandas también fueron proyectadas. También se calculó la diferencia de densidad electrónica total para este sistema (ver Figura 4.7c). Con respecto a $\Delta\rho$, el ácido adquiere una carga negativa total de aproximadamente -0,44e, lo cual indica que la molécula H₃AsO₃ toma densidad de carga electrónica del sustrato. Por otro lado, también hallamos una transferencia de carga local entre el átomo de arsénico y el átomo de hierro superficial (Fe₁). Este fenómeno se observa claramente en la Figura 4.7c donde se representan las isosuperficies calculadas usando la siguiente expresión:

$$\Delta\rho = \rho(\text{Fe}_{32}\text{-H}_3\text{AsO}_3) - \rho(\text{H}_3\text{AsO}_3) - \rho(\text{Fe}_{32})$$

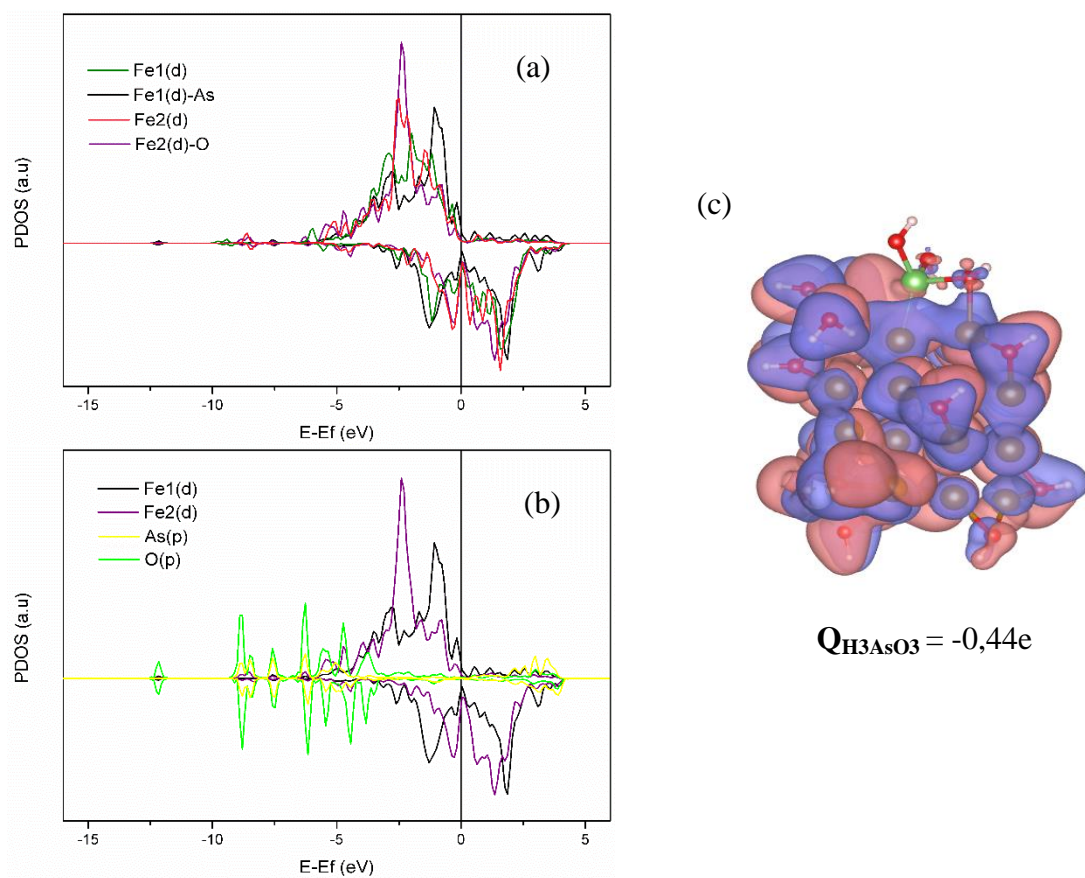


Figura 4.7. PDOS de los (a) Fe₁ y Fe₂ antes y después de interactuar con el ácido, (b) hibridación y formación de los orbitales moleculares entre los Fe₁, Fe₂ y O-As y (c) distribución de la diferencia de carga eléctrica alrededor de los átomos del C después de la adsorción de H₃AsO₃. Color azul (rojo) acumulación de carga e (pérdida de electrones).

La hibridación de los electrones de la banda d con los electrones de los orbitales p tanto del As como del O, se produce en el intervalo de energía desde $\sim -11\text{eV}$ hasta -3eV . Esta región se puede caracterizar como la parte enlazante del sistema en reacción, mientras que en el intervalo de energía de $\sim 2,7$ hasta $\sim 4,5$ se observa el carácter antienlazante.

4.4. Mecanismo de reacción del H_3AsO_3 en el cluster de 32 átomos hidroxilado

Se estudió la primera desprotonación del H_3AsO_3 obteniendo la energía de reacción y la respectiva barrera de activación. También se obtuvo el producto de disociación del ácido arsenioso (H_2AsO_3^-) el cual se encuentra presente mayoritariamente en condiciones reductoras (ácidas hasta levemente alcalinas)⁶⁵. Con respecto al perfil energético de esta primera desprotonación, se observa que la reacción es endotérmica, con una energía de reacción $E_{\text{rxn}} = 0,37$ eV y con una barrera de activación de $E_{\text{act}} = 0,7$ eV. Lo que indica estos resultados, es un proceso de reacción más lento, que el hallado en el cluster cero-valente. La presencia de los OH^- , cambia el carácter químico del hierro, debido a que éste pierde capacidad enlazante con el adsorbato. Este comportamiento se produce porque compiten por los sitios de adsorción los oxígenos (de los grupos OH^-) y las especies de arsénico. En la Figura 4.7b, se ve claramente la zona enlazante correspondiente al intervalo de energía desde ~ -11 eV hasta -3 eV, la competencia entre las interacciones Fe-As y Fe-O. También se puede observar en la Figura 4.8 que la reacción no conlleva un cambio geométrico importante desde el estado inicial hasta el final, lo que explicaría la baja barrera de activación hallada. Un resultado interesante para resaltar, es que, aunque el proceso sea endotérmico se siguen conservando complejos de esfera interna en el estado de transición, lo cual sigue mostrando el carácter inmovilizador que posee el nZVI frente a las especies H_3AsO_3 y H_2AsO_3^- .

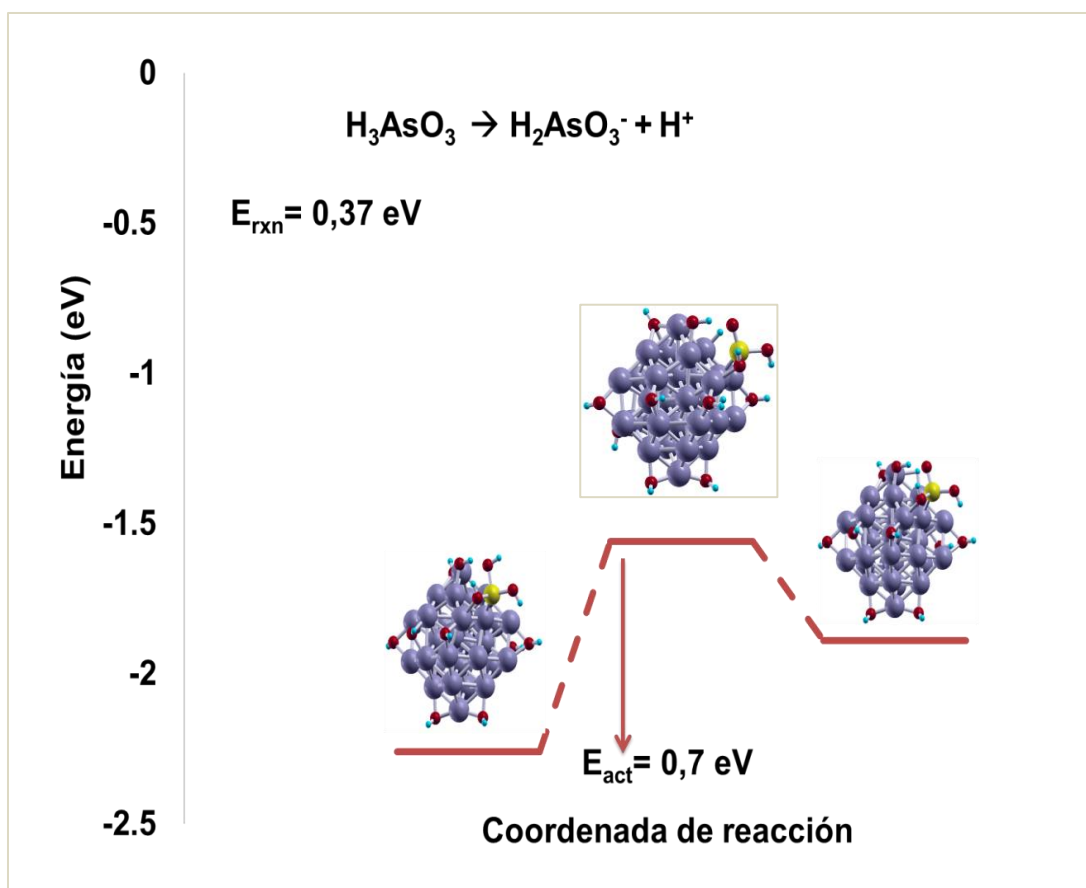


Figura 4.8. Primera desprotonación del H_3AsO_3 sobre Fe_{32} hidroxilado.

4.5. Conclusiones

En la superficie (110) hidroxilada de ZVI, los ácidos se fisisorben con E_{ads} menores y un mayor porcentaje de dispersión (vdw) que en los sistemas en presencia de OH+H₂O. Esta fisisorción está caracterizada por puentes de hidrógeno. Para el caso de la superficie (111) ambos ácidos se quimisorben cuando la superficie está hidroxilada. La mayor reactividad en esta cara podría ser atribuida al empaquetamiento y disposición de los átomos en este plano (ver figura 1.4a), generándose más sitios activos y disminuyendo la competencia entre los oxígenos de los hidroxilos y las especies de arsénico. El Fe₃₂ y la NP80 hidroxilados, son los más reactivos en estas condiciones, presentando las mayores E_{ads} y conservándose las mismas distancias de enlace que para los sistemas nZVI sin hidroxilación ni solvatación (ver capítulo 3), en donde se observaba una descomposición completa de molécula (H₃AsO₃) adsorbida. Para el caso en donde los clusters están en presencia de OH+H₂O, estos son más reactivos que la NP80 cuando se adsorbe el ácido, siendo el Fe₃₂ quien presenta la mayor reactividad en los dos casos estudiados. El hecho de que los compuestos nanoparticulados de ZVI sean más reactivos que el material a granel (superficies), se debe a la aparición de átomos localizados en sitios vértices y bordes. Estos defectos se presentan mayoritariamente cuando la partícula de metal es de escala nanométrica o menor, debido al incremento de la relación superficie/volumen y la mayor exposición superficial de los átomos. Por lo tanto, estos factores tienden a contribuir positivamente al aumento de la eficiencia del adsorbente y/o catalizador. Por otro lado, cuando se tiene en cuenta el efecto de los grupos OH⁻ y las moléculas de agua se observa que estos entornos estabilizan la geometría original de la molécula (adsorbato), tanto en las superficies como en los Cs y NP. Cuando se analizaron las propiedades vibracionales de los Cs y la NP frente al H₃AsO₃, un resultado muy interesante es que los modos vibracionales conservan las bandas características de los complejos de esfera interna monodentados y bidentados, en acuerdo con los estudios experimentales. Por medio del estudio de las propiedades electrónicas, se pudo ver que la transferencia de carga es local entre el Fe₁ y el As, además se observa una polarización entre la interface sustrato y adsorbato, siendo el cluster Fe₃₂ quien sede mayoritariamente carga a la molécula de arsénico. El análisis de las PDOS permitió identificar la región enlazante entre la banda d de los átomos de hierro superficiales y la p de los átomos de As y O del ácido para la formación de los orbitales

moleculares, responsables del enlace covalente entre el cluster y el adsorbato. Por último, a partir del estudio de la primera desprotonación del H_3AsO_3 y su correspondiente estado de transición en el cluster de Fe_{32} hidroxilado se obtuvo una energía de activación de 0,7eV. Aunque el proceso es endotérmico, se sigue conservando la formación de un complejo bidentado en el estado de transición, lo cual evidencia el carácter covalente e inmovilizador que posee el nZVI frente a las especies H_3AsO_3 y H_2AsO_3^- . Con los resultados obtenidos, se sugiere que los clusters de Fe pueden considerarse como posibles candidatos para reacciones de adsorción y desprotonación del H_3AsO_3 y pueden servir como referencia para futuras investigaciones sobre la actividad catalítica de pequeños grupos de Fe anclados en diversos soportes catalíticos.

Capítulo 5

5. Predicción de la capacidad de adsorción de nanopartículas de hierro con impurezas metálicas (Cu, Ni y Pd) para la remoción de arsénico: Un estudio DFT

5.1. Introducción

5.1.1. Materiales Bimetálicos

El uso de compuestos bimetálicos como materiales adsorbentes a escala nanométrica se encuentra, en la actualidad, entre los temas más destacados de la investigación catalítica. Esto es debido a sus propiedades peculiares en comparación con los metales puros. Además, los clusters (Cs) y las nanopartículas (NPs) bimetálicas han mostrado muchas aplicaciones en diferentes campos. Algunos ejemplos son: la industria química, la medicina y la catálisis, entre otros ⁶⁶. Estos materiales han despertado un interés creciente debido a las características sinérgicas que poseen. Características tales como área superficial, tamaño y forma de partícula, así como la distribución atómica, determinan las propiedades electrónicas y geométricas de los sistemas bimetálicos. De acuerdo con lo anterior, las propiedades de los nanomateriales bimetálicos se pueden estudiar en función de su geometría y distribución electrónica ⁶⁷.

La orientación geométrica específica de un número finito de átomos de los dos metales en estudio, desempeña el papel más importante, ya que la ubicación de la nube electrónica en el material y, por lo tanto, su reactividad, dependen de ella. Identificar dónde se produce la modificación de la distribución de la densidad electrónica, permite caracterizar el enlace químico o físico que se genera entre el material adsorbente y el adsorbato. También se sabe que cuanto más pequeña es la partícula, mayor es el número de

defectos, lo que podría corresponderse con una mayor proporción de sitios activos en el material⁶⁸.

5.1.2. Compuestos nanoparticulados de hierro modificado con impurezas metálicas para la adsorción de arsénico

El hierro a escala nanométrica tiene una alta reactividad superficial, que junto a su bajo costo y su alta eficiencia lo han convertido, en las últimas décadas, en uno de los metales más utilizados, en aplicaciones ambientales^{27,69,70}. Se han comenzado a sintetizar NPs de hierro modificadas para mejorar la velocidad y la eficiencia de la remediación del agua potable. El uso del hierro y sus derivados (óxidos, oxihidróxidos) como materiales adsorbentes ha permitido mitigar la contaminación producida por los metaloides, producto de su capacidad de inmovilización^{20,21}.

Como se ha mencionado anteriormente, el arsénico es un problema para los seres humanos porque está presente en gran parte del agua utilizada para consumo. Su presencia en el agua y el daño que ocasiona en la salud de la población son los motivos que impulsan a los científicos a continuar investigando diferentes alternativas de descontaminación.

Teniendo en cuenta -por lo antes mencionado- que el objetivo es capturar el arsénico, los materiales bimetálicos, incluido el hierro, fueron los sistemas seleccionados para estudiar en este trabajo. Estos materiales tienen características peculiares, tales como: una gran área de superficie y propiedades magnéticas. Además, la adición de una segunda especie de metal afecta a la densidad electrónica y, por lo tanto, los fenómenos de adsorción/desorción de reactivos o productos intermedios. Dependiendo de la afinidad electrónica del segundo metal agregado, el comportamiento catalítico se verá mejorado o no. El rol de los efectos geométricos estaría relacionado con un número finito de átomos en una orientación espacial específica, la cual es requerida para mejorar algunos procesos⁷¹. Por ejemplo, la existencia y distribución de dos tipos de átomos metálicos en la superficie de una nanopartícula bimetálica podría determinar cómo el material interactúa con el medio. Por otro lado, el efecto electrónico estaría dado por la modificación de la distribución de la densidad electrónica, debido a la formación de enlaces mixtos. Algunos estudios han sugerido que el efecto geométrico juega un papel más importante que el electrónico y que estos efectos pueden actuar colectivamente⁷².

Estudios experimentales⁷³ y teóricos⁷⁴ demostraron la efectividad de las NPs de hierro y cobre (Fe/Cu) para la adsorción y eliminación de especies de arsénico. Babaei et al, se centraron en la caracterización fisicoquímica de las nanopartículas sintetizadas que confirman la formación exitosa de NPs de Fe/Cu con un diámetro promedio de 13,17nm. También obtuvieron las capacidades máximas de adsorción para As (III) y As (V) que fueron 19,68 mg g⁻¹ y 21,32 mg g⁻¹, respectivamente, a un pH neutro (7,0). Por otro lado, Sepúlveda et al, caracterizaron la morfología y estructura de las NPs de Fe/Cu, obteniendo una estructura con una relación “*core-shell*” (en español: núcleo-cáscara) no uniforme (Fe_{0.9}/Cu_{0.1}), lo que facilita la transferencia de electrones entre Fe, Cu y As, y aumenta la tasa de adsorción. Las NPs de hierro y níquel (Fe/Ni) también son candidatas prometedoras para lograr la síntesis de nanotubos de carbono y la metanación de CO, entre otros⁷⁵. Al igual que las NPs de hierro y paladio (Fe/Pd), las cuales han mostrado gran eficiencia en la eliminación y degradación de compuestos orgánicos clorados⁷⁶.

En este capítulo, se estudian las capacidades de adsorción y reducción del H₃AsO₃ sobre Cs bimetalicos constituidos por átomos de Fe con un átomo dopante de otro metal sustituido en un vértice o en un borde. Los metales utilizados para la sustitución de un átomo de hierro fueron Cu, Ni y Pd. Estos fueron seleccionados porque, como fue mencionado anteriormente, han mostrado que mejoran las propiedades sinérgicas del material, aumentando su reactividad química para la adsorción de contaminantes.

Con el fin de evaluar el efecto de la composición de combinaciones bimetalicas sobre las actividades de adsorción frente al H₃AsO₃, también se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas de NPs esféricas bimetalicas constituidas por 80 átomos. Se evaluaron tres NPs bimetalicas diferentes con núcleos compuestos por Fe, Cu y Ni. Las capas superficiales para el hierro fueron Cu y Ni. Luego, se utilizó una capa superficial de hierro para los núcleos de Cu y Ni, con el objeto de evaluar cómo cambian las propiedades geométricas y electrónicas de estos sistemas.

5.2. Método y modelos de cálculo

La interacción de H_3AsO_3 (ver Figs. 5.1, 5.2 y 5.3) con 8 Cs de Fe dopado con átomos metálicos (Cu, Ni y Pd) ubicados en sitios vértice y borde ha sido estudiada utilizando modelos periódicos y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Los efectos de la correlación e intercambio se describieron mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA) usando el funcional expresado por Perdew, Burke y Ernzerhof⁷⁷ (PBE) (ver detalles en Capítulo 2).

Se sabe que el comportamiento físico y químico de los catalizadores nanoestructurados está fuertemente relacionado con su tamaño⁷⁸⁻⁸⁰. En el presente capítulo se han analizado los clusters (Cs) de 32 átomos de Fe con impurezas metálicas en el vértice y borde, así como las nanopartículas bimetalicas de 80 átomos con núcleos y superficies compuestas por átomos de Fe, Ni y Cu. Los sistemas con núcleo de Fe están constituidos por un *bulk* BCC y los sistemas con núcleo de Cu y Ni por un *bulk* FCC.

Los efectos de los electrones de “*core*” se tuvieron en cuenta mediante el método del proyector de onda aumentada^{45,46} (PAW) y los estados electrónicos de valencia se expandieron en una base de ondas planas con un límite de corte para la energía cinética de 415 eV (*cutoff*). El umbral de energía total que define la autoconsistencia de la densidad electrónica se estableció en 10^{-4} eV. El criterio de convergencia para la optimización atómica fue seleccionado como una diferencia de energía total inferior a 10^{-3} eV para geometrías consecutivas. Se utilizó un valor de $\sigma = 0,05$ eV con el método de Methfessel-Paxton y luego se extrapolaron las energías totales a $\sigma \rightarrow 0$ eV. Todos los cálculos se realizaron a capa abierta (con polarización de espín) y se llevaron a cabo utilizando el código VASP^{44,81,82}.

Fueron modelados clusters bimetalicos Fe_{n-1}Me , con $n=32$ y nanopartículas esféricas bimetalicas, NP_n con $n=80$. Cada cluster y nanopartícula fue localizado en el centro de una caja con lados de $(15 \times 15 \times 15 \text{ \AA})$, manteniendo una distancia mínima de vacío de 10 \AA para evitar la interacción entre vecinos, debido a la replicación de la celda unitaria. Para el caso

de las nanopartículas estas se localizaron en el centro de una caja con lados de $(20 \times 20 \times 20 \text{ \AA})$, dejando una distancia de vacío mayor a 10 \AA . Previo a la simulación de la adsorción de H_3AsO_3 , las configuraciones de los clusters se relajaron por completo, sin restricciones de simetría y para las nanopartículas se relajaron las dos capas más externas.

Las integraciones numéricas en la zona de Brillouin 2D correspondiente se realizaron utilizando un punto Gamma Γ .

Las fuerzas de dispersión de van der Waals se tuvieron en cuenta por la corrección empírica sugerida por Grimme (Grimme 2006) e indicadas de la siguiente manera:

$$E^{\text{DFT-D}} = E^{\text{DFT}} + E^{\text{disp}} \quad (5.1)$$

donde $E^{\text{DFT-D}}$ es la energía total, E^{DFT} es la energía total de Kohn–Sham que se obtiene a partir del PBE puro y E^{disp} es la corrección empírica de dispersión.

El cálculo de la energía de adsorción (E_{ads}) se realizó utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{subst+mol}} - (E_{\text{subst}} + E_{\text{mol}}) \quad (5.2)$$

donde $E_{\text{subst+mol}}$ es la energía total del sistema formado por la molécula y el sustrato, E_{subst} es la energía del cluster o nanopartícula, y E_{mol} es la energía de las moléculas aisladas. Dentro de esta definición, una energía de adsorción negativa indica un proceso exotérmico.

En los sistemas más reactivos, desde el punto de vista energético, para la adsorción de ácidos se calcularon las cargas atómicas (método de Bader) y los momentos magnéticos⁵⁰.

Con el fin de interpretar los efectos de la interacción entre el adsorbato y los átomos de la capa más externa de las nanopartículas, se calculó la diferencia de densidad electrónica alrededor de los átomos de la superficie mediante la siguiente expresión:

$$\Delta\rho = \rho_{NP+H_3AsO_3} - \rho_{NP} - \rho_{H_3AsO_3}$$

5.3)

donde $\rho_{NP+H_3AsO_3}$ es la densidad de carga de la NP con la molécula, ρ_{NP} es la densidad de carga de la NP aislada, y $\rho_{H_3AsO_3}$ es la densidad de carga de la molécula del ácido libre.

Finalmente, para comprender la interacción ácido/metal y metal/metal, se exploraron propiedades electrónicas tales como la densidad de estados proyectada (PDOS) para los sistemas más reactivos⁸³ (energía de adsorción más baja) y la posición del centro de la banda d. La distribución de la población electrónica para los átomos metálicos y los átomos de As y O, se calcularon utilizando la base ortogonalizada de Löwdin⁸⁴.

5.3. Resultados y Discusión

5.3.1. Adsorción de H_3AsO_3 sobre clusters de Fe con impurezas de: Cu, Ni y Pd

Inicialmente se evaluó la configuración geométrica con la cual se adsorbe el ácido en 8 Cs de Fe y Fe/Me: Cu, Ni y Pd. La Tabla 5.1 muestra los valores de las energías de adsorción, las energías de van der Waals y las distancias interatómicas entre los átomos metálicos del cluster y los átomos del ácido: As y O. Se observó que las E_{ads} en todos los Cs estudiados son negativas y mayores (en valor absoluto) a 1,5eV, indicando un proceso de adsorción del ácido arsenioso marcadamente exotérmico.

Tabla 5.1. Energías de adsorción (E_{ads}), interacciones de van der Waals (E_{vdw}) y principales parámetros geométricos de la adsorción de ácido arsenioso. SD: Configuración final semi-disociada y CD: Configuración final completamente disociada para el Fe puro del cluster y con sustitución de especies dopants como: Ni, Cu y Pd en un vértice (K)^a y en un borde (E)^b del sustrato.

Sustrato	$E_{ads}(E_{vdw})$ eV	$d(As-Fe,Cu,Ni,Pd)$ Å	$d(O-Fe,Cu,Ni,Pd)$ Å
Fe₃₂(SD)*	-3,11(-0,61)	(2,34-2,59)	(1,92-2,20)
Fe₃₂(CD)	-6,19(-0,59)	(2,37-4,27)	(1,95-2,00)
FeCu_E(SD)	-4,17(-0,62)	3,40	2,03
FeNi_E(CD)	-5,91(-0,51)	3,24	3,32
FePd_E(SD)	-3,69(-0,74)	4,12	3,19
FeCu_K	-2,00(-0,67)	3,39	2,11
FeNi_K	-1,85(-0,36)	3,29	2,00
FePd_K	-1,53(-0,38)	3,44	2,32

^a K: kink (vértice en inglés).

^b E: edge,(borde en inglés).

Se encontraron dos estructuras finales de adsorción del ácido para los Cs de hierro puro, dependientes de los sitios (vértice y borde) del cluster donde interacciona el ácido con el sustrato. En el primer caso, cuando la adsorción del ácido ocurre en un vértice del Cs, hallamos una configuración semi-disociada (SD) (Figura 5.1a) (recientemente informado en Alfonso et al⁸⁵. La interacción del ácido con el cluster se produce por medio de los átomos de As y O, este último proveniente de uno de los tres hidroxilos que componen inicialmente

la molécula de ácido. Los dos grupos OH^- restantes se adsorben de manera independiente a los hierros del cluster en los sitios top y bridge. En el segundo caso, cuando la adsorción del ácido es en un borde del cluster, la molécula de ácido se adsorbe disociándose completamente (CD) (Figura 5.1b): el As rompe los enlaces con los tres OH quedando unido a 4 átomos de Fe del sustrato. Los resultados obtenidos concuerdan con los encontrados por Weile Yan et. al ^{57,86,87}, quienes utilizando técnicas de caracterización tales como: microscopía electrónica de barrido por transmisión con corrección de aberración esférica Cs-STEM (EDS) y espectroscopia de pérdida de energía electrónica (EELS), pudieron elucidar la reducción de As (III) a As (0) y la pérdida de geometría del adsorbato, utilizando nZVI como adsorbente y comprobando el poder reductor que posee este material.

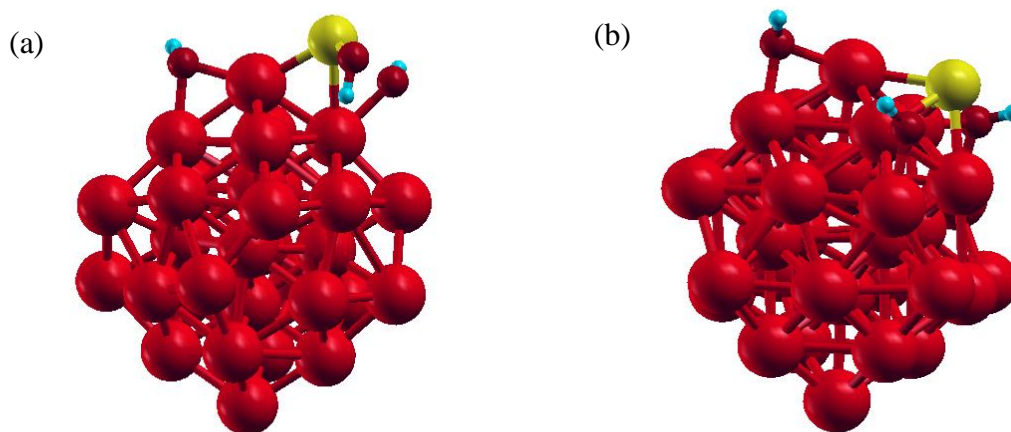


Figura 5.1. Adsorción de H_3AsO_3 (a) configuración semi-disociada (SD) y (b) completamente disociada (CD) en el cluster Fe_{32} puro. Esferas grandes rojas: átomos de Fe, esferas pequeñas rojas: átomos de O, esfera amarilla: átomo de As y esferas azules: átomos de hidrogeno.

Los resultados obtenidos para el cluster bimetalico con los dopantes ubicados en el vértice (K) y el borde (E) también se muestran en la Tabla 1. Los Cs con dopantes Me en el borde han mostrado las mayores capacidades adsorbentes, especialmente el $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_E$, con la mayor E_{ads} (valor absoluto), ~ 6 eV. Este valor es similar al obtenido para el del cluster de Fe puro en donde el ácido también se adsorbe en un borde. Cuando el H_3AsO_3 interactúa con los Cs de $\text{Fe}_{31}\text{Me}_E$, se descompone espontáneamente. Como se puede observar en la Figura 5.2b, se obtuvo una disociación completa (CD) del ácido en $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_E$, pero se alcanzó una configuración semi-disociada (SD) en los Cs de $\text{Fe}_{31}\text{Cu}_E$ y $\text{Fe}_{31}\text{Pd}_E$ (ver Figura 5.2a y c, respectivamente).

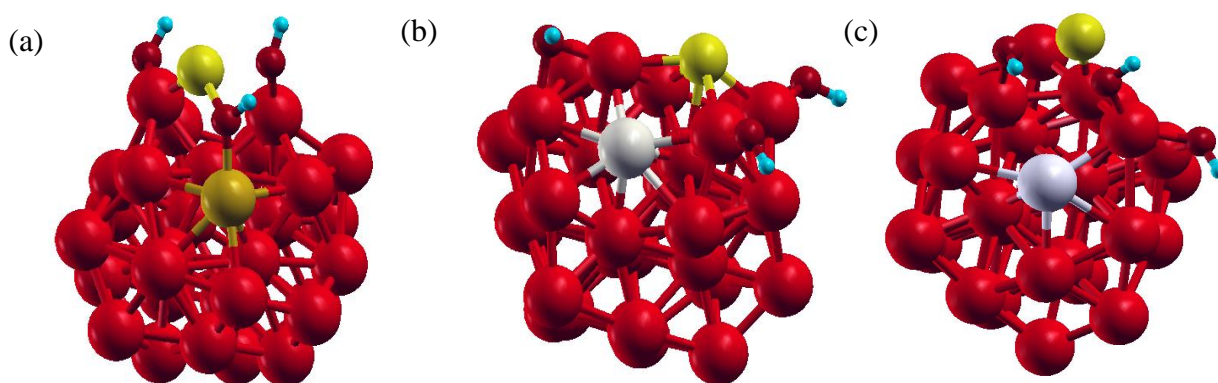


Figura 5.2. Adsorción de H_3AsO_3 sobre clusters (a) $\text{Fe}_{31}\text{Cu}_E$, (b) $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_E$ y (c) $\text{Fe}_{31}\text{Pd}_E$. Esferas grandes rojas: átomos de Fe, esferas pequeñas rojas: átomos de O, esfera amarilla: átomo de As y esferas azules: átomos de hidrógeno.

Las configuraciones de adsorción del H_3AsO_3 son bidentadas cuando se reemplaza un átomo dopante de Cu en un vértice del Cs de Fe (Figura 5.3a). El ácido se adsorbe de forma monodentada en los Cs cuando los dopantes son Ni y Pd y se sustituyen en los sitios vértice. La molécula de ácido se adsorbe por un átomo de oxígeno unido al metal dopante (Figuras 5.3b y c). Estos resultados concuerdan con los estudios teóricos informados por Florez et al⁸⁸. Estos autores mostraron la importancia de las impurezas de Ni y Pd, observando como la presencia de átomos de Ni, puede cambiar de manera significativa la reactividad de Cs de Cu, ya que inducen la direccionalidad de los sitios de adsorción.

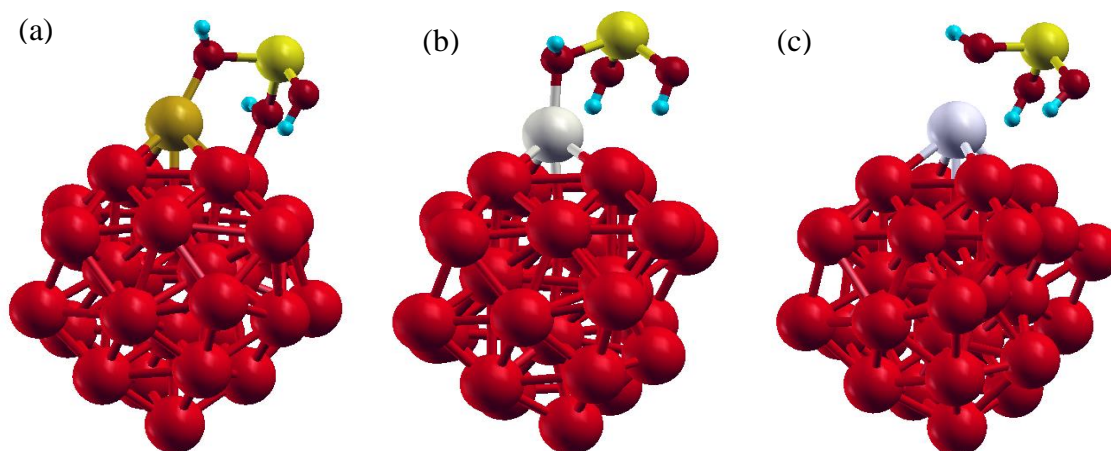


Figura 5.3. Adsorción de H_3AsO_3 sobre clusters (a) $\text{Fe}_{31}\text{Cu}_K$, (b) $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_K$ y (c) $\text{Fe}_{31}\text{Pd}_K$. Esferas grandes rojas: átomos de Fe, esfera marrón: átomo de Cu, esfera gris: átomo de Ni, violeta claro: átomo de Pd, esferas pequeñas rojas: átomos de O, esfera amarilla: átomo de As y esferas azules: átomos de hidrogeno.

Las contribuciones de van der Waals (E_{vdw}) a la energía total son presentadas en la Figura 5.4. Este gráfico muestra cómo los sustratos con un átomo metálico dopante en los sitios vértice son menos reactivos que los Cs de hierro puro, siendo en esos casos las contribuciones de E_{vdw} de aproximadamente el 30% a la energía de adsorción total. Por otro lado, tanto el hierro puro como los Cs con dopantes en los sitios borde muestran que las contribuciones de E_{vdw} son menores, con un porcentaje del 18%. El orden del carácter adsorbente según las sustituciones en el borde ($\text{Fe}_{31}\text{Me}_E$) es $\text{Cu} < \text{Pd} < \text{Ni}$.

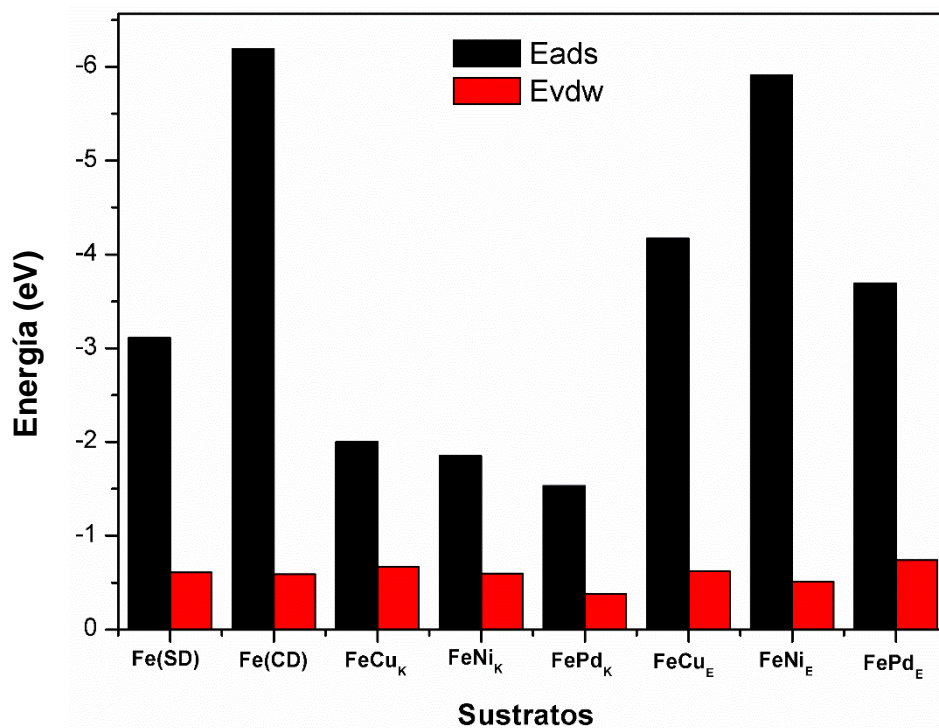


Figura 5.4. Interacciones de van der Waals (E_{vdw}) y energías de adsorción de H_3AsO_3 totales (E_{ads}) en Cs puros y dopados.

A partir de las E_{ads} , las interacciones de van der Waals y los parámetros geométricos en el proceso de adsorción del ácido, se concluyó que los Cs que mayor reactividad presentan, son aquellos en donde el ácido se adsorbe en un borde del material. Siendo el Cs de hierro puro y el Cs de $Fe_{31}Ni_E$ los más reactivos. Por tal motivo, se centraron los esfuerzos en el estudio de las propiedades electrónicas de estas dos especies, para abordar más en detalle la distribución electrónica en estos sustratos.

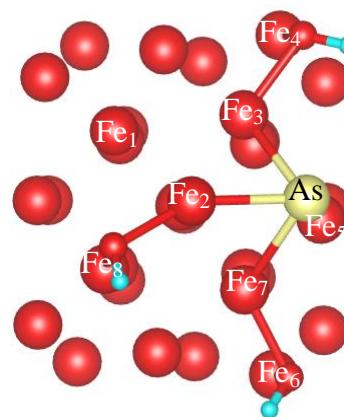
Propiedades electrónicas de los clusters de Fe/Me

Las cargas atómicas (Q) y los momentos magnéticos (MM) de los Cs de hierro puro antes y después de la adsorción son mostrados en la Tabla 2. Los átomos de Fe que interactúan con el ácido se oxidan desde un valor de carga promedio de $0,02e$ a $\sim 0,33e$, produciendo una reducción del átomo de As de $2,97e$ a $-0,61e$ (ver Figura en la Tabla 5.2). Respecto a los momentos magnéticos de los átomos involucrados en la adsorción, casi

todos estos valores disminuyen. Esta disminución puede atribuirse a que los electrones de la banda d insaturados de los Fe superficiales se están solapando con los electrones del ácido, generando una interacción de corto alcance entre los dos sistemas. Estas observaciones concuerdan muy bien con las E_{ads} obtenidas en nuestro trabajo y lo reportado por Sun et. al⁸⁹.

Tabla 5.2. Cargas atómicas de Bader (Q) y momentos magnéticos (MM) del cluster de hierro antes y después de la adsorción del ácido (CD).

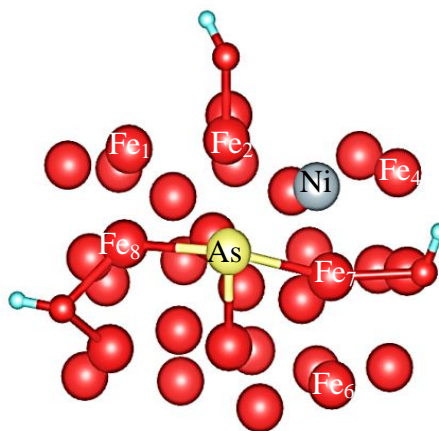
Sustrato	Q [e]		MM (μ_B)	
	Libre	Ads(CD)	Libre	Ads(CD)
Fe ₁	0,07	0,05	2,74	2,80
Fe ₂	-0,18	0,41	2,73	2,60
Fe ₃	0,07	0,46	2,74	2,67
Fe ₄	-0,01	0,38	2,91	2,76
Fe ₅	0,07	0,24	2,88	2,84
Fe ₆	-0,01	0,31	2,91	2,84
Fe ₇	0,07	0,45	2,74	2,64
Fe ₈	0,07	0,32	2,74	2,80
As	2,97	-0,61	-	-



Las cargas atómicas (Q) y los momentos magnéticos (MM) locales de los átomos superficiales del Cs de hierro con un átomo dopante de Ni en el borde, antes y después de la adsorción de ácido (CD) se muestran en la Tabla 3. Es significativa la carga negativa que posee el átomo dopante de Ni. Esto puede ser atribuido a la diferencia entre las electronegatividades de Ni y Fe, 1,91 y 1,83, respectivamente⁹⁰. También se observa una importante transferencia de carga electrónica desde los átomos metálicos del cluster al ácido, siendo aún más oxidados los átomos de hierro, que en el Cs de Fe puro, en 0,07e (ver Tabla 5.3). Se observó, en general, una disminución de los momentos magnéticos del hierro y un aumento en el momento magnético del Ni.

Tabla 5.3. Cargas atómicas de Bader (Q) y momentos magnéticos (MM) del cluster de hierro con un átomo de Ni dopante en un borde, antes y después de la adsorción del ácido (CD).

Sustrato	Q [e]		MM (μ_B)	
	Libre	Ads(CD)	Libre	Ads(CD)
FeNi_E				
Fe₁	0,05	0,11	2,71	2,78
Fe₂	-0,08	0,53	2,86	2,70
Ni	-0,39	-0,28	0,69	0,77
Fe₄	0,01	0,06	2,90	2,86
Fe₅	0,20	0,42	2,87	2,71
Fe₆	-0,10	-0,02	2,93	2,89
Fe₇	0,05	0,53	2,74	2,73
Fe₈	0,05	0,51	2,71	2,88
As	2,97	-0,68	-	-



Función Trabajo de los clusters (Cs) de Fe/Me

Los valores de la función trabajo (ϕ) para todo el Cs estudiado se muestran en la Tabla 5.4. La función trabajo fue calculada como la diferencia entre la energía del nivel de vacío y la energía de Fermi ($\phi = E_{vac} - E_F$). La ϕ es un parámetro para cuantificar la capacidad que tiene un material de transferir electrones al vacío y entre las interfaces de los átomos. La función trabajo de los 6 Cs estudiados son menores a la correspondiente del cluster (C) de Fe puro, siendo el C dopado con un átomo de Ni en el borde el que presenta el valor más bajo de ϕ . Este resultado indica un cambio en la estructura electrónica de los átomos vecinos al átomo dopante, producto de la diferencia de electronegatividad entre el Fe (1,83) y Ni (1,80). Conforme a lo dicho anteriormente el átomo de Ni es quien transfiere electrones a los hierros que lo rodean, además de ser el sustrato más estable por ser el C que menor energía requiere para transferir electrones al medio, ya que es quien posee el menor valor de función trabajo, lo cual le permite capturar y disociar con más eficiencia al H_3AsO_3 .

Tabla 5.4. Función trabajo para los valores del Fe puro y los Cs dopados.

Sustrato	ϕ (eV)
Fe	3,69
FeCu_K	3,63
FeNi_K	3,62
FePd_K	3,65
FeCu_E	3,64
FeNi_E	3,61
FePd_E	3,64

Una vez comprendido el papel que desempeña la incorporación de un átomo metálico diferente en el material de Fe, se evaluó la capacidad adsorbente de cuatro nanopartículas esféricas (*core-shell*) de Fe/Ni y Fe/Cu formadas por 80 átomos. Dos de ellas tienen un núcleo de Fe y superficies de Cu o Ni (cFe/sNi, cFe/sCu) y las otras dos están compuestas por núcleos de Ni y Cu con átomos superficiales de Fe (cNi/sFe y cCu/sFe). Teniendo en cuenta estudios que reportaron un aumento significativo de la tasa de adsorción de especies de arsénico debido a que se facilita la transferencia de electrones entre los metales Fe, Cu y As en estructuras de tipo *core-shell* es que decidimos estudiar la estructura electrónica del Fe con incorporación de Cu. Luego analizamos resultados con una composición atómica diferente para las nanopartículas, lo cual permitió hacer comparaciones entre los distintos sustratos estudiados.

5.3.2. Adsorción del H_3AsO_3 sobre nanopartículas (NP) bimetálicas *core-shell*

En las NPs compuestas por Fe, Cu y Ni el ácido se adsorbe en una configuración monodentada a través del átomo de arsénico, ya sea con la envoltura de la NP de Fe o de Cu, como se muestra en las Figuras 5.5a, 5b y 5c. Por otro lado, se observó una adsorción del ácido de manera bidentada en la NP con cubierta de Ni, uniéndose el ácido a la superficie del metal mediante un átomo de arsénico y un átomo de oxígeno (Figura 5.5d).

Las energías de adsorción, las interacciones de van der Waals y los principales parámetros geométricos para los cuatro sustratos de core-shell evaluados se muestran en la Tabla 5.5. La adsorción del ácido está energéticamente más favorecida en las NPs con núcleo de Fe que en aquellas que poseen núcleos de Cu y Ni. En particular, el sustrato con núcleo de Fe y capa de Ni (cFe/sNi) ha presentado el valor de E_{ads} más alto en valor absoluto (-3,16 eV), indicando que las fuerzas de interacción presentes corresponden a una quimisorción.

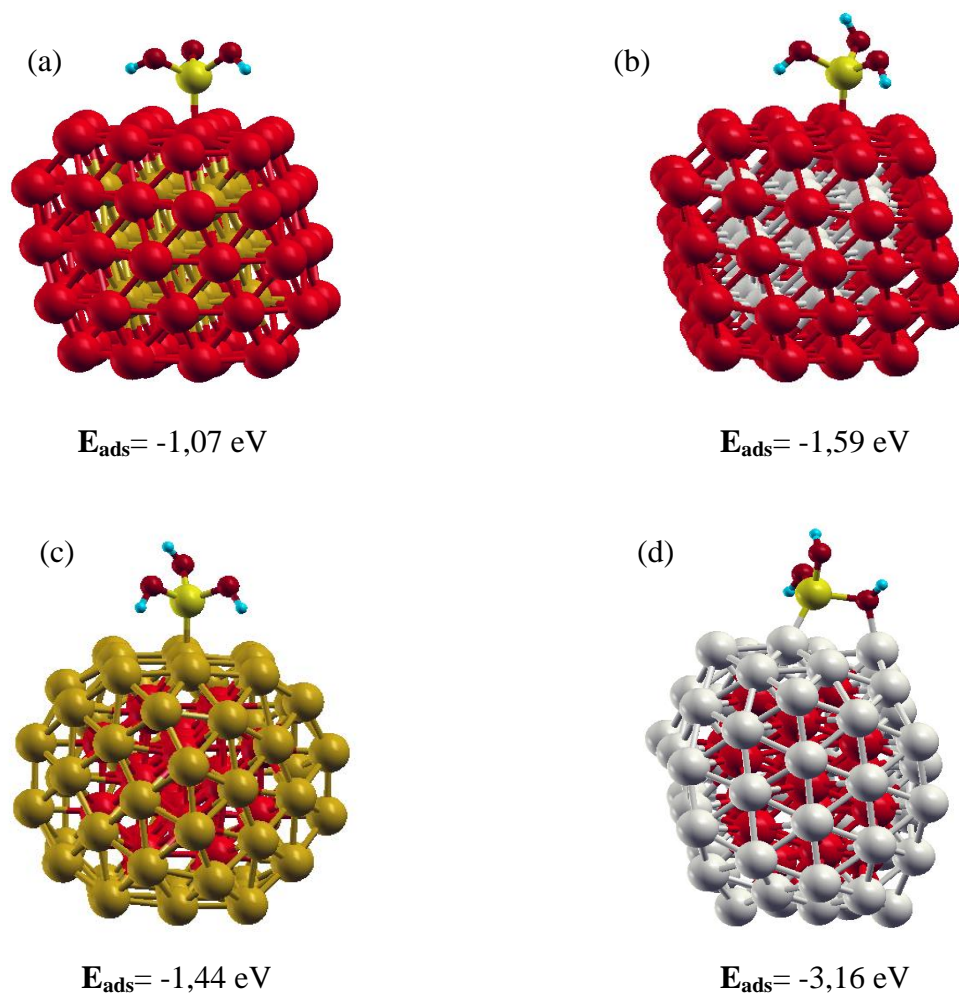


Figura 5.5. Optimización de H_3AsO_3 adsorbido sobre NPs *core-shell* formadas por 80 átomos (NP80). (a) cCu/sFe, (b) cNi/sFe, (c) cFe/sCu y (d) cFe/sNi. Esferas rojas grandes: átomos de Fe, esferas grises: átomos de Ni, esferas marrones: átomos de Cu, esferas pequeñas rojas: átomos de O, esfera amarilla: átomo de As y esferas azules: átomos de hidrógeno.

Tabla 5.5. Energías de adsorción (E_{ads}) y energías de van der Waals (E_{vdw} entre paréntesis) para las nanopartículas *core-shell* con núcleos de Fe: cFe/sCu y cFe/sNi, y con superficies con Fe: cCu/sFe y cNi/sFe. Principales parámetros geométricos.

Sustrato	E_{ads} (E_{vdw}) eV	$d(Fe/Me)\text{\AA}$	$d(As-Me)\text{\AA}$	$d(O-Me)\text{\AA}$
cFe/sCu	-1,44 (-0,70)	2,59	2,33	-
cFe/sNi	-3,16 (-0,20)	2,37	2,21	1,99
cCu/sFe	-1,07 (-0,59)	2,62	2,33	-
cNi/sFe	-1,59 (-0,72)	2,60	2,21	-

Para el caso de núcleo de Fe y cubierta de Ni se encontraron cambios importantes en las distancias de enlace entre los átomos superficiales luego de la adsorción del ácido. El intervalo promedio de distancias de enlace de los átomos superficiales de Ni es aproximadamente de 2,48Å a 2,54Å. Después de la adsorción del ácido estas distancias cambian a un rango de 2,42Å a 3,24Å y se observó cómo la NP pierde su geometría inicial esférica. Además, se observó cómo los átomos superficiales de Ni se van reorganizando en función del ácido. Para algunos de los átomos superficiales sus distancias aumentaron y otras disminuyeron.

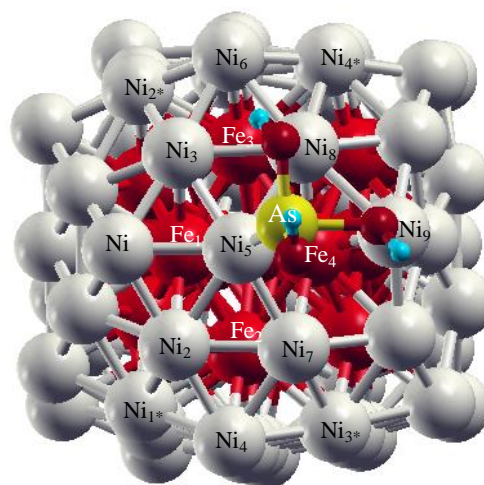
Estos cambios de geometría, en particular, el aumento de las distancias Ni-Ni podrían atribuirse a un debilitamiento de estas uniones, así como a una redistribución de la carga, para generar la formación del nuevo enlace As-Ni. El debilitamiento de los enlaces Ni-Ni se debería también, a la transferencia de carga de los átomos del núcleo de Fe a los átomos superficiales de Ni, lo que genera fuerzas de repulsión entre estos últimos. Estas transferencias de carga y la acumulación de carga después de la adsorción de ácido se representan más claramente en el análisis de Bader y las diferencias en la densidad electrónica (ver Tabla 5.6 y Figura 5.6, respectivamente). Con respecto a las otras tres NPs, no se observaron cambios en las distancias de los enlaces metal-metal de la superficie después de adsorber el ácido.

5.3.3. Análisis de la estructura electrónica de la nanopartícula cFe/sNi

La mayoría de los átomos del núcleo de Fe en la NP cFe/sNi, transfieren carga negativa, al igual que los átomos superficiales de Ni. Además, los momentos magnéticos de los átomos de Fe aumentan a medida que pierden carga electrónica (Tabla 6).

Tabla 5.6. Cargas atómicas de Bader (Q) y momentos magnéticos (MM) de los átomos involucrados en los procesos de adsorción del H₃AsO₃ sobre la NP cFe/sNi.

Sustrato cFe/sNi	Q [e]		MM (μ_B)	
	Libre	Adsorbido	Libre	Adsorbido
Ni9	-0,08	0,12	0,76	0,72
Ni8	-0,15	-0,08	0,82	0,74
Ni7	-0,15	-0,04	0,82	0,73
Ni6	-0,15	-0,14	0,75	0,76
Ni5	-0,09	-0,17	0,73	0,34
Ni4	-0,14	-0,09	0,75	0,72
Ni3	-0,06	-0,10	0,77	0,73
Ni2	-0,06	-0,06	0,77	0,73
Ni1	-0,09	-0,05	0,79	0,77
cFe4	0,26	0,37	2,64	2,82
cFe3	0,28	0,31	2,64	2,67
cFe2	0,28	0,32	2,64	2,66
cFe1	0,37	0,30	2,68	2,60
Ni4*	-0,03	-0,12	0,71	0,75
Ni3*	-0,03	-0,14	0,71	0,74
Ni2*	-0,12	-0,13	0,73	0,74
Ni1*	-0,12	-0,15	0,73	0,76
As	2,99	2,88	-	-



A partir del análisis de las cargas de Bader, se puede observar que la mayoría de los átomos de la primera capa superficial de Ni, así como los átomos del núcleo de Fe, se oxidan y sus momentos magnéticos aumentan a medida que pierden carga electrónica (Tabla 5.6). La carga cedida por los átomos de Fe que conforman la segunda capa y hacen parte del núcleo, está siendo tomada por los átomos vecinos de Ni (Ni*4, Ni*3, Ni*2 y Ni*1), que rodean el núcleo (Tabla 5.6). Esta transferencia de carga desde el núcleo de Fe a la envoltura de Ni sería una consecuencia de las diferencias de electronegatividad entre Ni (1,90) y Fe (1,83). El átomo de Ni que interactúa con el átomo de As del ácido toma carga negativa, sin embargo, el átomo de Ni vecino, que interactúa con el O, se oxida. Por otro lado, los momentos magnéticos locales de los átomos de Ni de la superficie de la NP disminuyen, lo que infiere que los electrones no apareados previamente, después de la interacción, se están mezclando.

La diferencia de densidad de carga electrónica, $\Delta\rho$, para la NP cFe/sNi se muestra en la Figura 6. El azul denota la acumulación de densidad electrónica, mientras que el rojo representa el agotamiento. Cuando los átomos de la superficie de Ni interactúan con el ácido, se visualiza una acumulación de carga negativa en la interfaz sustrato-adsorbato. Esta acumulación de carga podría explicarse por la transferencia de carga tanto por los átomos centrales de Fe como por el átomo de As del ácido. La acumulación de densidad electrónica denotada por coloración azul en la interfaz, indica la formación de un enlace covalente entre el ácido y la NP cFe/sNi. Además, luego de analizar la carga neta del sistema en reacción se ve cómo el sustrato cede carga a la molécula de H_3AsO_3 . De igual manera se puede ver que la transferencia de carga es local.

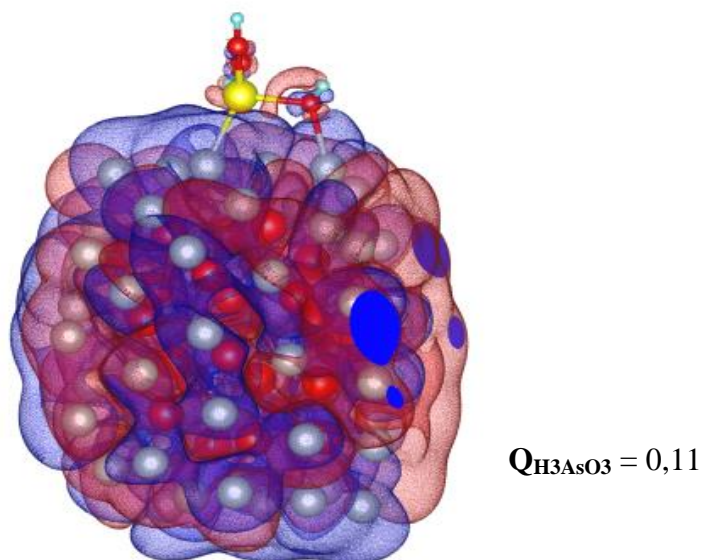


Figura 5.6. Diferencia de densidad de carga electrónica total, $\Delta\rho = \rho(\text{H}_3\text{AsO}_3\text{-cFe/sNi}) - \rho(\text{H}_3\text{AsO}_3) - \rho(\text{cFe/sNi})$ para la NP de cFe/sNi. Las regiones rojas representan valores positivos (disminución de la densidad electrónica) y las regiones azules valores negativos (aumento de la densidad electrónica).

La población electrónica de los átomos superficiales de Ni del sustrato y los átomos As y O del adsorbato que interactúan se muestran en la Tabla 5.7. Se encontró un incremento de ~ 0.2 en la población electrónica total luego de la interacción entre el As del ácido y el átomo de Ni de la NP de cFe/sNi. Estos resultados se correlacionan con los obtenidos en las PDOS. Los electrones de la banda d y p del Ni que interaccionan con el As son los que realizan la mayor contribución al enlace.

Tabla 5.7. Población electrónica de los átomos de Ni que interactúan con los átomos del adsorbato (As y O) antes y después de la adsorción de H_3AsO_3 en la NP cFe/sNi5.

NPs	Población electrónica			
	Total	s	p	d
cFe/sNi5	9,18	0,48	0,34	8,35
cFe/sNi5-As	9,38	0,49	0,47	8,40
As	2,67	1,28	1,23	-
As-sNi5/cFe	2,72	1,24	1,28	-
cFe/sNi9	9,13	0,49	0,26	8,37
cFe/sNi9-O	9,16	0,46	0,33	8,36
O	5,11	1,60	3,52	-
OsNi9/cFe	5,13	1,58	3,55	-

La densidad de estados proyectada (PDOS) para los átomos de Ni que interactúan directamente con H_3AsO_3 se muestra en las Figuras 5.7 y 5.8. La molécula del ácido, con ambos átomos: As y O, interactúa con la superficie de Ni formando una configuración bidentada (ver Figura 5.5d). La estructura de la banda d del átomo superficial Ni5 que interactúa con el átomo de As cambia significativamente, aumentando su número de estados, como se observa en la Figura 5.7 (a y b, respectivamente). Este incremento de estados podría atribuirse a que la superposición de la banda d del Ni5 no sólo se da con los electrones del As-p sino también con los electrones del As-s, lo que indica una fuerte hibridación sp-d en un rango de energía que va desde ~ -5 eV hasta $\sim -2,5$ eV. La hibridación entre la banda sp del Ni y la sp del As se observa en un intervalo de energía que va desde $\sim -7,5$ eV hasta $\sim -2,5$ eV.

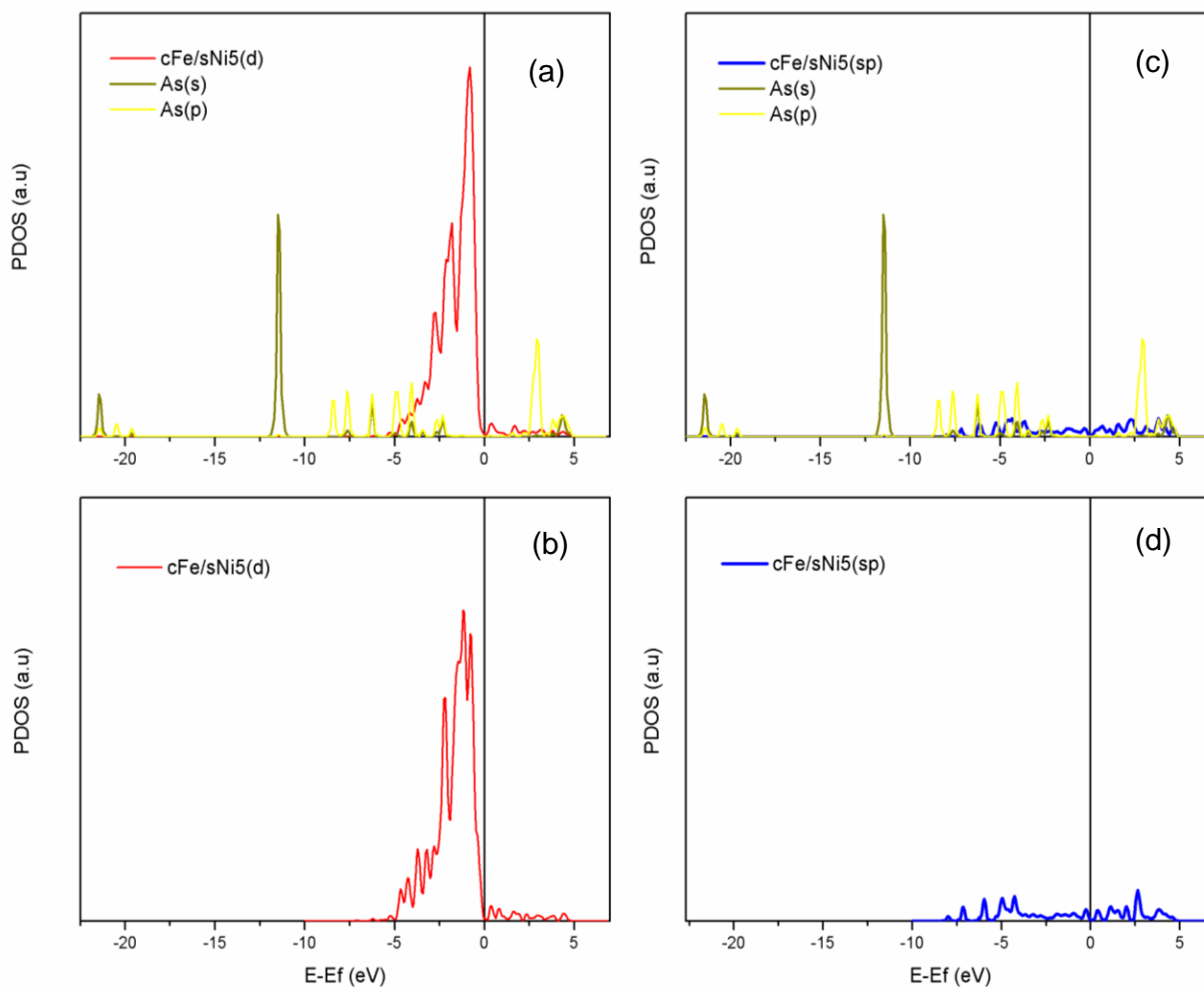


Figura 5.7. Densidad de estado proyectada (PDOS) para a) Ni5 (d), As (s) y As (p) después de la interacción ácido-NP y b) Ni5 (d) para nanopartículas limpias, c) Ni5 (sp), As (s) y As (p) después de la interacción ácido-NP y d) Ni5 (sp) para nanopartículas limpias.

Además, también se proyectó la banda d del átomo vecino (Ni9) al Ni que interactúa con el As. Este Ni9 interactúa con uno de los oxígenos del H_3AsO_3 , dando lugar al enlace bidentado mencionado anteriormente (adsorción de los átomos de As y O sobre los Ni superficiales). Se observó que los estados de la banda d del Ni9 disminuyen, producto de la oxidación que presenta el átomo superficial (Figura 5.8a y b, Tabla 5.6). La hibridación de los orbitales d del Ni9 y los orbitales s y p del O se observa en la región de energía entre ~ -5 eV y $\sim -2,3$ eV. Por otro lado, aunque casi despreciable, la hibridación de los orbitales sp del Ni9 y los orbitales s y p del O se presenta en el rango de energía entre $\sim -7,4$ eV y $\sim -$

2,3 eV. Estos resultados muestran la presencia de interacciones fuertes y de corto alcance entre la NP cFe/sNi y el ácido arsenioso.

De lo expuesto anteriormente se puede concluir que los enlaces covalentes se generan entre el ácido y ambos átomos de Ni superficiales, debido a las superposiciones de los orbitales atómicos sp del ácido y los orbitales atómicos d de la NP. Las hibridaciones de estos orbitales se pueden atribuir a la presencia de electrones no apareados en la estructura electrónica tanto del sustrato como del adsorbato. La transferencia de carga y la acumulación de carga que se ha observado en la interfaz entre el sustrato y el adsorbato se muestra en la Figura 5.6 y también se complementa con el análisis de carga de Bader, el análisis de la población de electrones y el PDOS. Todos estos métodos permitieron comprender y profundizar el entendimiento de la formación de los enlaces ácido-metal y metal-metal.

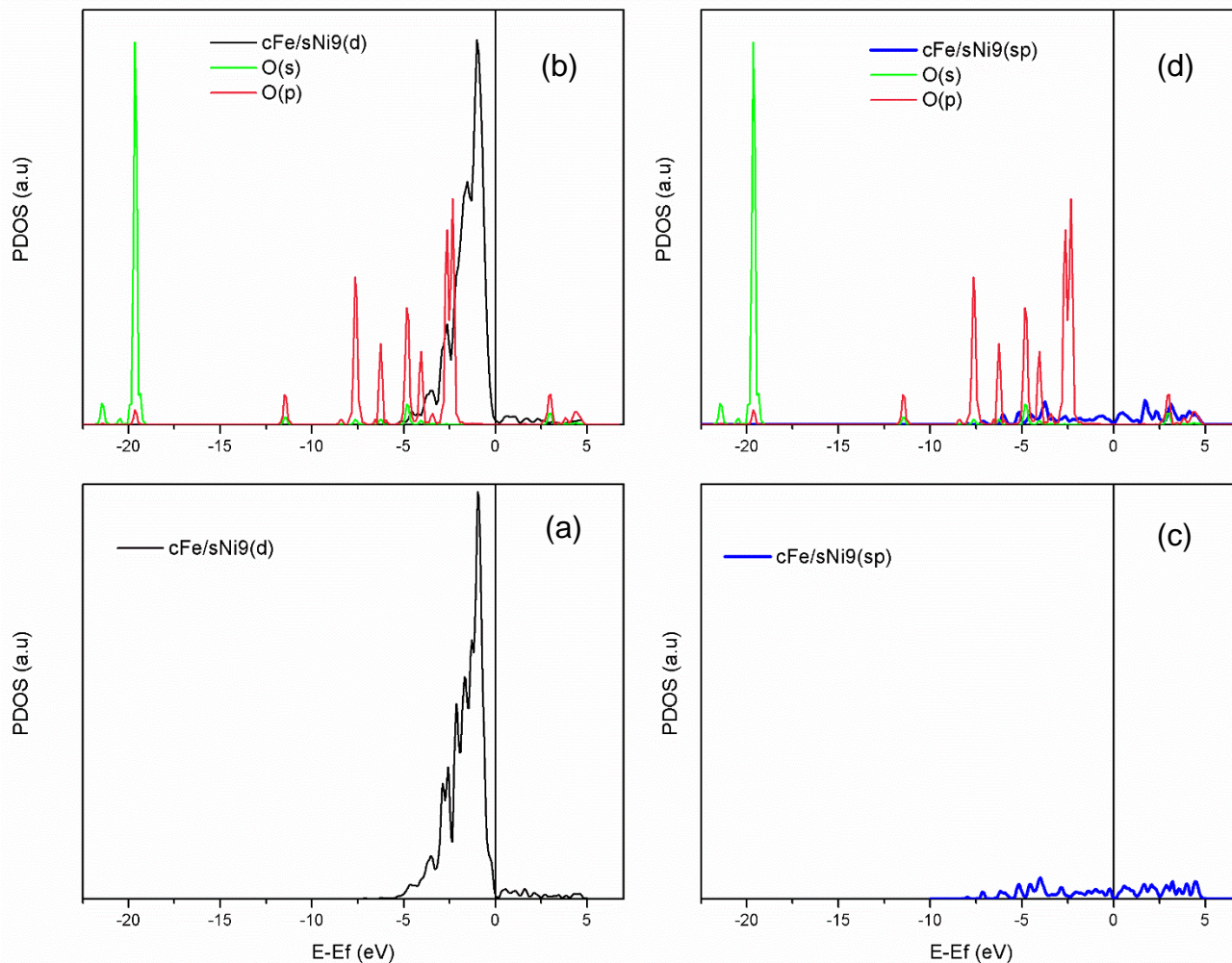


Figura 5.8. Densidad de estado proyectada (PDOS) para a) Ni9 (d), antes y b) Ni9 (d), O (s) y O (p) después de la interacción con el ácido, c) Ni9 (sp), antes y d) Ni9 (sp), O (s) y O (p) después de la interacción.

Finalmente, y teniendo en cuenta los resultados reportados por Hammer et al⁹¹, se analizó una posible relación entre las propiedades adsorbentes y la ubicación del centro de la banda d, correspondiente a los átomos superficiales que interactúan directamente con el ácido. La posición del centro de la banda d en el espectro de energía, ϵ_d , es un descriptor catalítico y se calculó de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\epsilon_d = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon LDOSd(\epsilon) d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} LDOSd(\epsilon) d\epsilon} \quad (5.4)$$

La energía de adsorción frente al centro de la banda d (en relación con el nivel de Fermi) para las NPs de cFe/sNi, cFe/sCu, cFe/sNi, cFe/sNi y Fe80 se muestran en la Figura 9. Como puede observarse, los pequeños cambios en el centro de la banda d pueden correlacionarse linealmente con los cambios en la energía de adsorción. La Figura 9 muestra claramente que a medida que el centro de la banda d está más alejado del nivel de Fermi, la adsorción de ácido en las NPs *core-shell* es más débil.

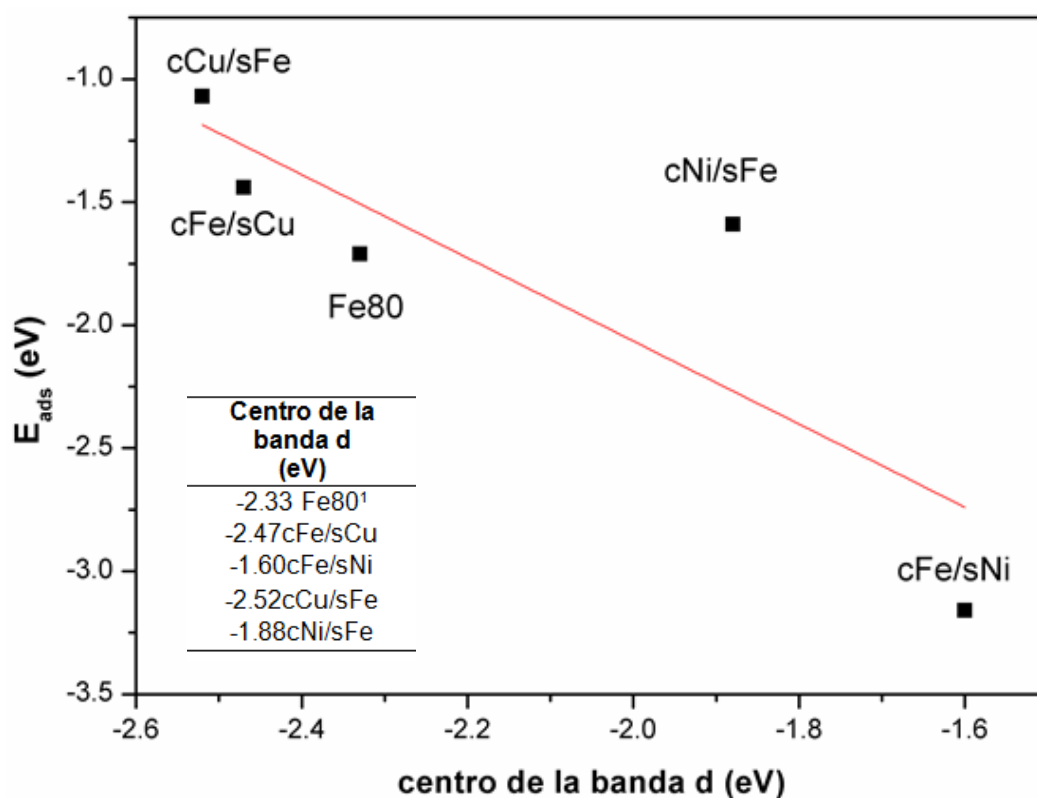


Figura 5.9. Energía de adsorción versus centro de la banda d para las NPs *core-shell* (cFe/sNi, cFe/sCu, cFe/sNi, cFe/sNi) y la NP de Fe80.

5.4. Conclusiones

Los pequeños clusters constituidos por 32 átomos de Fe puro y Fe dopado por un átomo de Ni (sustituido en un borde) muestran mayores actividades adsorbentes que los sustratos dopados con Cu y Pd, disociando completamente el ácido. Los momentos magnéticos de los átomos de Fe implicados en las interacciones de adsorción, tanto para Fe₃₂ puro como para Fe₃₁Ni, disminuyen notablemente después de la adsorción de H₃AsO₃, lo que indica el poder reductor de estos sustratos. Con respecto a las NPs *core-shell* de 80 átomos, la mayor capacidad de adsorción se encontró en cFe/sNi, disminuyendo la actividad en este orden: cFe/sNi > cNi/sFe > cFe/sCu > cCu/sFe. La interacción entre el átomo de As y el átomo de la superficie del Ni del sustrato coincide con una hibridación importante entre los estados sp del primero y principalmente el estado d del átomo metálico. La acumulación de carga en la superficie de la nanopartícula cFe/sNi, debido a la transferencia de carga desde los átomos del núcleo a la superficie, genera un dipolo en la interfaz superficie-subsuperficie. También se ha observado que las E_{ads} más altas en valor absoluto, se corresponden linealmente con un desplazamiento más pronunciado de la banda d del metal hacia el nivel de Fermi, indicando una quimisorción. Finalmente, se destaca la capacidad reductora de este material (cFe/sNi) para adsorber y reducir el ácido arsenioso (As^{III}-As(0)), lo que es ciertamente favorable para la inmovilización de este contaminante.

6. Conclusiones Generales

Se estudió inicialmente el material a granel de hierro cerovalente representado por las superficies extendidas más estables. Se ha encontrado que tanto en la superficie Fe (110) como en la Fe (111) el H_3AsO_4 se reduce espontáneamente a H_3AsO_3 , y este último se descompone completamente en Fe (111) y en los clusters (Fe_{32} y Fe_{59}), llegando prácticamente a un estado de oxidación de As (0). Estos resultados teóricos concuerdan ampliamente con experimentos recientes realizados con diferentes técnicas espectroscópicas. Teniendo en cuenta que el ácido H_3AsO_3 es el responsable del envenenamiento de las aguas subterráneas en gran parte de la Argentina y otros países asiáticos, decidimos centrar nuestra atención específicamente sobre su comportamiento, en los procesos de adsorción en los diferentes sustratos estudiados.

Al incluir el efecto solvente en forma explícita (moléculas de agua e hidroxilos), observamos cómo el entorno estabiliza las estructuras de los ácidos en la adsorción. Por otro lado, para el caso de la superficie (111) hidroxilada ambos ácidos se quimisorben. La mayor reactividad en esta cara podría ser atribuida al empaquetamiento y disposición de los átomos en este plano, generándose así más sitios activos y disminuyendo la competencia entre los oxígenos de los hidroxilos del entorno y las especies de arsénico. Encontramos que tanto el cluster Fe_{32} como la nanopartícula NP80 hidroxilada presentan el mejor rendimiento en la adsorción en estas condiciones. Cuando los sustratos están en presencia de $\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$, la partícula más pequeña (Fe_{32}) es la más reactiva. Como es usual, los compuestos nanoparticulados de ZVI, son más reactivos que el material a granel (superficies), y esto se debe a la aparición de átomos de Fe localizados en sitios vértices y bordes (de baja coordinación). A pesar de existir una competencia por los sitios activos del material, entre el entorno y los átomos de As y O que conforman a los ácidos, estos últimos interactúan directamente con los Fe superficiales. Por último, en los sistemas hidroxilados se realizó un estudio detallado de la primera desprotonación del H_3AsO_3 y su correspondiente estado de transición en el cluster de Fe_{32} , obteniendo una energía de activación de 0,7eV. A pesar de que el proceso se tornó endotérmico, pudimos ofrecer una visión molecular de la conservación y formación de un complejo bidentado en el estado de transición, lo cual

evidencia el carácter covalente e inmovilizador que posee el nZVI frente a las especies H_3AsO_3 y H_2AsO_3^- .

Finalmente nos adentramos en el mundo de los materiales bimetalicos en donde observamos cómo pequeños clusters constituidos por 32 átomos de Fe puro y Fe dopado por un átomo de Ni (sustituido en un borde) muestran mayores actividades adsorbentes que los sustratos dopados con Cu y Pd, disociando completamente al ácido e induciendo a importantes cambios en las propiedades del sistema. Analizando las propiedades adsorptivas de las NPs *core-shell* de 80 átomos, la mayor capacidad de adsorción se encontró en cFe/sNi, disminuyendo la actividad en este orden: cFe/sNi > cNi/sFe > cFe/sCu > cCu/sFe. La interacción entre el átomo de As y el átomo de la superficie del Ni del sustrato coincide con una hibridación importante entre los estados sp del primero y principalmente el estado d del átomo metálico. Con base en las propiedades electrónicas, la acumulación de carga en la superficie de la nanopartícula cFe/sNi, producto de la transferencia de carga desde los átomos del núcleo a la superficie, genera un dipolo en la interfaz superficie-superficie. Utilizando un descriptor de referencia: posición de la banda d, se encontró un desplazamiento más pronunciado de esta banda hacia el nivel de Fermi, indicando un fortalecimiento entre el enlace adsorbato-sustrato bimetalico. Así pudimos concluir que el níquel ejerce un importante efecto sinérgico, sugiriendo que los clusters de Fe combinados con Ni pueden considerarse como candidatos para reacciones de adsorción y desprotonación del H_3AsO_3 . Estas partículas pueden servir de referencia para futuras investigaciones sobre la actividad catalítica de pequeños grupos de Fe/Ni que podrían ser anclados en diferentes soportes.

Nuestros resultados siguen confirmando que los experimentos y las simulaciones computacionales, deben ser las dos piernas sobre las que caminen las ciencias básicas, y en especial la ciencia de los materiales.

7. Referencias

1. Jiang JQ, Ashekuzzaman SM, Jiang A, Sharifuzzaman SM, Chowdhury SR. Arsenic contaminated groundwater and its treatment options in bangladesh. *Int J Environ Res Public Health*. 2013;10(1):18-46. doi:10.3390/ijerph10010018
2. Litter MI, Alarcón-Herrera MT, Arenas MJ, et al. Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America. *Sci Total Environ*. 2012;429:107-122. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.05.004
3. Shankar S, Shanker U, Shikha. Arsenic contamination of groundwater: A review of sources, prevalence, health risks, and strategies for mitigation. *Sci World J*. 2014;2014. doi:10.1155/2014/304524
4. Ferguson JF, Gavis J. A review of the arsenic cycle in natural waters. 1972;6:1259-1274. doi:10.1016/0043-1354(72)90052-8
5. Pierce ML, Moore CB. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. 1982;16.
6. Kanel SRAJ, Manning B. Removal of Arsenic (III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. 2005;39(5):1291-1298.
7. Abejón A, Garea A, Irabien A. Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption. *Sep Purif Technol*. 2015;144:46-53. doi:10.1016/j.seppur.2015.02.017
8. Akin I, Arslan G, Tor A, Cengeloglu Y, Ersoz M. Removal of arsenate [As(V)] and arsenite [As(III)] from water by SWHR and BW-30 reverse osmosis. *Desalination*. 2011;281(1):88-92. doi:10.1016/j.desal.2011.07.062
9. Rakshit S. Iron (III) Bioreduction in Soil in the Presence of. 2009;(Iii):65-71. doi:10.2136/sssaj2007.0418
10. Gupta AK, Deva D, Sharma A, Verma N. Fe-Grown Carbon Nanofibers for

- Removal of Arsenic (V) in Wastewater. 2010;(V):7074-7084.
11. Zhang X, Jiang K, Tian Z, Huang W, Zhao L. Removal of Arsenic in Water by an Ion-Exchange Fiber with Amino Groups. *Am J Cancer Res.* 2008;5(4):1295-1307. doi:10.1002/app.28955
 12. Nicomel NR, Leus K, Folens K, Van Der Voort P, Du Laing G. Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives. *Int J Environ Res Public Health.* 2015;13(1):1-24. doi:10.3390/ijerph13010062
 13. Nieto-delgado C, Rangel-mendez JR. Anchorage of iron hydro (oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As (V) from water. *Water Res.* 2012;46(9):2973-2982. doi:10.1016/j.watres.2012.03.026
 14. Guan X, Du J, Meng X, Sun Y, Sun B, Hu Q. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. *J Hazard Mater.* 2012;215-216:1-16. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.02.069
 15. Zhang G, Liu F, Liu H, Qu J, Liu R. Respective role of Fe and Mn oxide contents for arsenic sorption in iron and manganese binary oxide: An X-ray absorption spectroscopy investigation. *Environ Sci Technol.* 2014;48(17):10316-10322. doi:10.1021/es501527c
 16. Asere TG, Mincke S, Clercq J De, et al. Removal of Arsenic (V) from Aqueous Solutions Using Chitosan – Red Scoria and Chitosan – Pumice Blends. 2017;(V):1-19. doi:10.3390/ijerph14080895
 17. Ayanda OS, Malomo D, Sodeinde KO, Oketayo OO, Abdulazeez ON. activated carbon. 2017;6(1):179-185.
 18. Dupont L, Jolly G, Aplincourt M. Arsenic adsorption on lignocellulosic substrate loaded with ferric ion. *Environ Chem Lett.* 2007;5(3):125-129. doi:10.1007/s10311-007-0092-3
 19. Santos-carballal D, Roldan A, Leeuw NH De. Early Oxidation Processes on the Greigite Fe S (001) Surface by Water : A Density Functional Theory Study Early

- Oxidation Processes on the Greigite Fe₃S₄ (001) Surface by Water : A Density Functional Theory Study. 2016;(001). doi:10.1021/acs.jpcc.6b00216
20. Watts H, Tribe L, Kubicki J. Arsenic Adsorption onto Minerals: Connecting Experimental Observations with Density Functional Theory Calculations. *Minerals*. 2014;4(2):208-240. doi:10.3390/min4020208
 21. Huo L, Zeng X, Su S, Bai L, Wang Y. Enhanced removal of As (V) from aqueous solution using modified hydrous ferric oxide nanoparticles. *Sci Rep*. 2017;7(V):1-12. doi:10.1038/srep40765
 22. Tsujino N, Nishihara Y, Nakajima Y, Takahashi E. Equation of state of γ -Fe : Reference density for planetary cores. *Earth Planet Sci Lett*. 2013;375:244-253. doi:10.1016/j.epsl.2013.05.040
 23. Yan W, Ramos MA V, Koel BE, Zhang W. As(III) Sequestration by Iron Nanoparticles: Study of Solid-Phase Redox Transformations with X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2012.
 24. Sun H, Wang L, Zhang R, Sui J, Xu G. Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron. *J Hazard Mater*. 2006;129(1-3):297-303. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.08.026
 25. Park H, Kanel SR, Choi H. Arsenic removal by nano-scale zero valent iron and how it is affected by natural organic matter. *ACS Symp Ser*. 2009;1027:135-161. doi:10.1021/bk-2009-1027.ch008
 26. Ha NN, Cam LM, Ha NTT, et al. Understanding the adsorptive interactions of arsenate-iron nanoparticles with curved fullerene-like sheets in activated carbon using a quantum mechanics/molecular mechanics computational approach. *Phys Chem Chem Phys*. 2017;19(22):14262-14268. doi:10.1039/c7cp02006f
 27. Ling L, Zhang W. Sequestration of Arsenate in Zero-Valent Iron Nanoparticles: Visualization of Intraparticle Reactions at Angstrom Resolution. 2014.
 28. Abedin MA, Katsumi T, Inui T, Kamon M. Arsenic Removal From Contaminated

- Groundwater By Zero Valent Iron: a Mechanistic and Long-Term Performance Study. *Soils Found.* 2011;51(3):369-377. doi:10.3208/sandf.51.369
29. Li L, Genuchten CM Van, Addy SEA, Yao J, Gao N, Gadgil AJ. Modeling As (III) Oxidation and Removal with Iron Electrocoagulation in Groundwater. 2012. doi:10.1021/es302456b
 30. Quimica Cuantica 5Ed Ira.Levine Prentice-Hall. 2001.
 31. Szabo A, O. Neil. Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. 2012.
 32. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev.* 1964;136. doi:10.1103/PhysRev.136.B864
 33. Thomas LH. The calculation of atomic fields. 1927;(1):542-548.
 34. Sholl DS, Steckel JA. Density Functional Theory: A Practical Introduction. 2011.
 35. Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev.* 1965;140. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133
 36. Koch W, Holthausen MC. *Wolfram Koch , Max C . Holthausen A Chemist ' s Guide to Density Functional Theory.* Vol 3.; 2001.
 37. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett.* 1996;77(3):3865-3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865
 38. Kaxiras E. Atomic and Electronic Structure of Solids. 2003.
 39. Hamman DR, Schlüter M, Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials. 1979;(20):20-23.
 40. Parimala L, Santhanalakshmi J. Studies on the Iron Nanoparticles Catalyzed Reduction of Substituted Aromatic Ketones to Alcohols. 2014;2014.
 41. Lim DH, Lastoskie CM. Density functional theory studies on the relative reactivity of chloroethenes on zerovalent iron. *Environ Sci Technol.* 2009;43(14):5443-5448.

doi:10.1021/es9003203

42. Lowry G V., Johnson KM. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. *Environ Sci Technol*. 2004;38(19):5208-5216. doi:10.1021/es049835q
43. Ling L, Zhang WX. Sequestration of Arsenate in Zero-Valent Iron Nanoparticles: Visualization of Intraparticle Reactions at Angstrom Resolution. *Environ Sci Technol Lett*. 2014;1(7):305-309. doi:10.1021/ez5001512
44. Kresse G, J.Hafner. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys Rev B*. 1993;48(17):48-51. doi:10.1103/PhysRevB.48.13115
45. Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B*. 1999;59(3):11-19. doi:10.1103/PhysRevB.59.1758
46. Blöchl P. Projector augmented wave method. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 1994;50(24). doi:10.1103/PhysRevB.48.13115
47. Methfessel M, Paxton AT. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys Rev B*. 1989;40(6):3616-3621. doi:10.1103/PhysRevB.40.3616
48. Pack JD, Monkhorst HJ. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*. 1977;16(4):1748-1749.
49. Grimme S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J Comput Chem*. 2006;27:1787–1799. doi:10.1002/jcc
50. Tang W, Sanville E, Henkelman G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J Phys Condens Matter*. 2009;21(084204). doi:10.1088/0953-8984/21/8/084204
51. Blanchard M, Morin G, Lazzeri M, Balan E, Dabo I. First-principles simulation of arsenate adsorption on the (112) surface of hematite. *Geochim Cosmochim Acta*. 2012;86:182-195. doi:10.1016/j.gca.2012.03.013
52. Prucek R, Kolar J, Zoppellaro G, et al. Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce

- Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core – Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. 2017;(0). doi:10.1021/acssuschemeng.6b02698
53. Nikolaidis NP, Dobbs GM, Lackovic JA. Arsenic removal by zero-valent iron: Field, laboratory and modeling studies. *Water Res.* 2003;37(6):1417-1425. doi:10.1016/S0043-1354(02)00483-9
 54. Taylor P, Li X, Elliott DW, et al. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants : Materials and Engineering Aspects Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants : Materials and En. *Taylor Fr.* 2006;31:111-122. doi:10.1080/10408430601057611
 55. Hao L, Liu M, Wang N, Li G. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents. *RSC Adv.* 2018;8(69):39545-39560. doi:10.1039/c8ra08512a
 56. Popovici E, Dumitrache F, Morjan I, et al. Iron/iron oxides core-shell nanoparticles by laser pyrolysis: Structural characterization and enhanced particle dispersion. *Appl Surf Sci.* 2007;254(4):1048-1052. doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.022
 57. Yan W, Ramos MA V, Koel BE, Zhang WX. Multi-tiered distributions of arsenic in iron nanoparticles: Observation of dual redox functionality enabled by a core-shell structure. *Chem Commun.* 2010;46(37):6995-6997. doi:10.1007/s11577-014-0264-7
 58. Błoński P, Kiejna A. Calculation of surface properties of bcc iron. *Vacuum.* 2004;74(2):179-183. doi:10.1016/j.vacuum.2003.12.118
 59. Grimme S, Chemie TO, Münster OIDU. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. 2006;16. doi:10.1002/jcc
 60. Henkelman G, Uberuaga BP, Jónsson H. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J Chem Phys.* 2000;113(22):9901-9904. doi:10.1063/1.1329672

61. Henkelman G, Jónsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J Chem Phys.* 2000;113(22):9978-9985. doi:10.1063/1.1323224
62. Greenlee LF, Torrey JD, Amaro RL, Shaw JM. Kinetics of zero valent iron nanoparticle oxidation in oxygenated water. *Environ Sci Technol.* 2012;46(23):12913-12920. doi:10.1021/es303037k
63. Müller K, Ciminelli VST, Dantas MSS, Willscher S. A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. *Water Res.* 2010;44(19):5660-5672. doi:10.1016/j.watres.2010.05.053
64. Baltazar SE, Romero AH, Salgado M. Adsorption of As(III) and As(V) compounds on Fe₃O₄(0 0 1) surfaces: A first principle study. *Comput Mater Sci.* 2017;127:110-120. doi:10.1016/j.commatsci.2016.10.029
65. Mandal BK, Suzuki KT. Arsenic round the world: a review. *Talanta.* 2002;58:201-235. doi:10.1016/S0039-9140(02)00268-0
66. Srinoi P, Chen Y-T, Vittur V, Marquez M, Lee T. Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications. *Appl Sci.* 2018;8(7):1106. doi:10.3390/app8071106
67. Kim D, Resasco J, Yu Y, Asiri AM, Yang P. Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold–copper bimetallic nanoparticles. *Nat Commun.* 2014;(May):1-8. doi:10.1038/ncomms5948
68. Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles : Properties , applications and toxicities. *Arab J Chem.* 2017. doi:10.1016/j.arabjc.2017.05.011
69. Chekli L, Bayatsarmadi B, Sekine R, et al. Analytical characterisation of nanoscale zero-valent iron: A methodological review. *Anal Chim Acta.* 2016;903:13-35. doi:10.1016/j.aca.2015.10.040
70. Zou Y, Wang X, Khan A, et al. Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal

- Ions: A Review. *Environ Sci Technol.* 2016;50(14):7290-7304. doi:10.1021/acs.est.6b01897
71. Liu L, Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis : From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem Rev.* 2018;118:4981-5079. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00776
72. Ferrando R, Jellinek J, Johnston RL. Nanoalloys : From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. 2008;108(3).
73. Babae Y, Mulligan CN, Rahaman MS. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous solutions through adsorption by Fe/Cu nanoparticles. *J Chem Technol Biotechnol.* 2018;93(1):63-71. doi:10.1002/jctb.5320
74. Sepúlveda P, Rubio MA, Baltazar SE, et al. As(V) removal capacity of FeCu bimetallic nanoparticles in aqueous solutions: The influence of Cu content and morphologic changes in bimetallic nanoparticles. *J Colloid Interface Sci.* 2018;524(V):177-187. doi:10.1016/j.jcis.2018.03.113
75. Teeriniemi J, Melander M, Lipasti S, Hatz R, Laasonen K. Fe-Ni nanoparticles: A multiscale first-principles study to predict geometry, structure, and catalytic activity. *J Phys Chem C.* 2017;121(3):1667-1674. doi:10.1021/acs.jpcc.6b10926
76. Cho Y, Choi S. Chemosphere Degradation of PCE , TCE and 1,1,1-TCA by nanosized FePd bimetallic particles under various experimental conditions. *Chemosphere.* 2010;81(7):940-945. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.07.054
77. John P. Perdew, Kieron Burke and ME [S0031-9007(97)02302-8]. Generalized Gradient Approximation Made Simple. 1997;8730(1992):46920.
78. Gai C, Zhang F, Yang T, et al. Hydrochar supported bimetallic Ni-Fe nanocatalysts with tailored composition, size and shape for improved biomass steam reforming performance. *Green Chem.* 2018;20(12):2788-2800. doi:10.1039/c8gc00433a
79. Mendoza-Pérez R, Guisbiers G. Bimetallic Pt-Pd nano-catalyst: size, shape and composition matter. *Nanotechnology.* 2019;30(305702). doi:10.1088/1361-

6528/ab1759

80. Sharma G, Kumar A, Sharma S, et al. A review on the advancement of nanoparticles and their composites: Synthesis and applications. *J King Saud Univ - Sci.* 2017;31(2):143-284. doi:10.1016/j.jksus.2017.06.012
81. Hacene M, Anciaux-Sedrakian A, Rozanska X, Klahr D, Guignon T, Fleurat-Lessard P. Accelerating VASP electronic structure calculations using graphic processing units. *J Comput Chem.* 2012;33(32):2581-2589. doi:10.1002/jcc.23096
82. Hutchinson M, Widom M. VASP on a GPU: Application to exact-exchange calculations of the stability of elemental boron. *Comput Phys Commun.* 2012;183(7):1422-1426. doi:10.1016/j.cpc.2012.02.017
83. Clare M, Escano S, Nakanishi H, Kasai H. Spin-Polarized Density Functional Theory Study of Reactivity of Diatomic Molecule on Bimetallic System : The Case of O₂ Dissociative Adsorption on Pt Monolayer on Fe (001) †. *J Phys Chem A.* 2009;(001):14302-14307. doi:10.1021/jp9030267
84. Lowdin P. On the NonOrthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals. *J Chem Phys.* 1950;365. doi:10.1063/1.1747632
85. Alfonso LL, Fuente S, Branda MM. Applied Surface Science Electronic and magnetic properties of the adsorption of As harmful species on zero-valent Fe surfaces , clusters and nanoparticles. *Appl Surf Sci.* 2019;465(July 2018):715-723. doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.199
86. Yan W, Vasic R, Frenkel AI, Koel BE. Intraparticle reduction of arsenite (As(III)) by nanoscale zerovalent iron (nZVI) investigated with in situ X-ray absorption spectroscopy. *Environ Sci Technol.* 2012;46(13):7018-7026. doi:10.1021/es2039695
87. Ramos MA V, Yan W, Li X, Koel BE, Zhang W. Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles : Understanding the Significance of the Core - Shell Structure. 2009;(Iii):14591-14594.

88. Florez E, Mondrago F, Fuentealba P. Effect of Ni and Pd on the Geometry, Electronic Properties, and Active Sites of Copper Clusters. *J Phys Chem B*. 2006;(1):13793-13798. doi:10.1021/jp060521u
89. Sun F, Osseo-Asare KA, Chen Y, Dempsey BA. Reduction of As(V) to As(III) by commercial ZVI or As(0) with acid-treated ZVI. *J Hazard Mater*. 2011;196:311-317. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.029
90. Allred AL. Electronegativity values from thermochemical data. *Inorg Nucl Chem*. 1961;17(1949):215-221. doi:10.1016/0022-1902(61)80142-5
91. Hammer B, Nørskov JK. Theoretical Surface Science and Catalysis — Calculations and Concepts. *Adv Catal*. 2000;45. doi:10.1016/S0360-0564(02)45013-4

Publicaciones realizadas

- “Electronic and magnetic properties of the adsorption of As harmful species on zero-valent Fe surfaces, clusters and nanoparticles”
Alfonso Tobón L.L. , Fuente S, Branda M.M. Applied Surface Science (**2019**).
DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.199.
- “Predicting the adsorption capacity of iron nanoparticles with metallic impurities (Cu, Ni and Pd) for arsenic removal: a DFT study”
Alfonso Tobón, L.L. & Branda, M.M. Adsorption (**2019**).
DOI: 10.1007/s10450-019-00177-4