

Estudio teórico de la eliminación de nitratos, en agua de consumo humano, utilizando catalizadores de óxidos metálicos

Theoretical study of nitrate elimination in drinking water using metal oxide catalysts

Presentación: xx/10/2024

Nicolás Domancich

Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina
ndomancich@ifisur-conicet.gob.ar

Lorena Meier

Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina
lmeier@uns.edu.ar

Cecilia Morgade

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, 11 de abril 461, Bahía Blanca, Argentina
Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina
Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina
cmorgade@frbb.utn.edu.ar

Ana Rossi-Fernández

Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina
anarossi@ifisur-conicet.gob.ar

Silvia Fuente

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, 11 de abril 461, Bahía Blanca, Argentina
Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina
silviafuente@frbb.utn.edu.ar

Resumen

El uso de tecnologías catalíticas para la depuración de aguas contaminadas con altos niveles de nitratos es de gran interés en nuestro país, donde la contaminación del agua dulce con estos iones ya no es un hecho aislado o infrecuente. Esto ocurre por la confluencia de diversos factores, por ejemplo, el mayor uso de fertilizantes, pesticidas y la contaminación con desechos químicos de origen doméstico e industrial, entre otros. Se ha demostrado que los catalizadores basados en óxidos metálicos son altamente eficientes para la eliminación de estos iones del agua. En este trabajo se realizó el modelado teórico, basado en la Teoría del funcional de la densidad (DFT), de la adsorción de nitrato de sodio (NaNO_3) sobre diferentes óxidos metálicos, en presencia y ausencia de agua. Se pudo observar que, en ambas situaciones, el sustrato más favorable para la adsorción de nitratos es TiO_2 anatasa. En el sistema $2\text{H}_2\text{O}-\text{NaNO}_3/\text{MgO}$ se observa una interacción de una molécula de agua con el catalizador.

Palabras clave: NaNO_3 , DFT, óxidos metálicos.

Abstract

The use of catalytic technologies to purify water contaminated with high levels of nitrates is of great interest in our country, where the contamination of fresh water with these ions is no longer an isolated or infrequent event. This occurs due to the confluence of various factors, for example, the increased use of fertilizers, pesticides, and contamination with chemical waste from domestic and industrial origin. Catalysts based on metal oxides have been shown to be highly efficient of removing these ions from water. In this work, theoretical modeling was carried out, based on Density Functional Theory (DFT), of the sodium nitrate (NaNO_3) adsorption on different metal oxides, in the presence and absence of water. It could be observed that the most favorable substrate for nitrate adsorption is TiO_2 anatase, in both situations. In the $2\text{H}_2\text{O}-\text{NaNO}_3/\text{MgO}$ system, the dissociation of a water molecule can be observed.

Keywords: NaNO₃, DFT, metal oxides.

Introducción

La calidad del agua de consumo es esencial para la salud y el bienestar humano. Aunque los nitratos son un producto normal del metabolismo humano, el agua con altas concentraciones en nitratos representa un riesgo para la salud, especialmente en los niños (Ward, 2011: 167–178), (Palomares et al., 2010: 348–358). Al consumir agua con elevadas concentraciones de nitratos, éstos se pueden transformar en nitritos, que al ser absorbido en la sangre convierten a la hemoglobina en metahemoglobina. La metahemoglobina se caracteriza por inhibir el transporte de oxígeno en la sangre. Aunque la formación de metahemoglobina es un proceso reversible, puede llegar a provocar la muerte, especialmente en personas de corta edad. Además, los nitratos pueden ser convertidos en nitritos y posteriormente en compuestos potencialmente carcinogénicos. El uso de tecnologías catalíticas para la depuración de aguas contaminadas con altos niveles de nitratos es de gran interés en nuestro país, donde la contaminación del agua dulce con estos iones ya no es un hecho aislado o infrecuente. Esto ocurre por la confluencia de diversos factores como pueden ser el mayor uso de fertilizantes, pesticidas y la contaminación con desechos químicos de origen doméstico e industrial, entre otros. Según el Código Alimentario Argentino, el límite de nitratos establecido en el agua potable es de 45 mg/L. La reducción catalítica es una de las alternativas más prometedoras para la eliminación de nitratos, reduciéndolos a gas nitrógeno mediante el uso de hidrógeno u otros agentes reductores. A pesar del uso cada vez más eficiente de los catalizadores, aún no se sabe con precisión, la ruta real de reacción y cuáles son las características óptimas de éstos. Por tanto, los métodos teóricos ofrecen una alternativa para explicar el mecanismo de reacción sobre el catalizador. Se ha demostrado que los catalizadores basados en óxidos metálicos son altamente eficientes para la eliminación de iones del agua, cuya presencia afecta la salud humana (Meier et al., 2022: 1–9). Asimismo, se reportaron evidencias de la eficacia de los óxidos metálicos en la eliminación de nitratos del agua (Khatamian et al., 2024: 7673–7683).

Siendo la hipótesis del presente trabajo la factibilidad de la remoción de nitratos presentes en agua de consumo humano mediante el uso catalizadores de óxidos metálicos, nuestro objetivo es desarrollar una primera aproximación, en forma teórica, de un modelo de catalizador, eficiente y de bajo costo para realizar dicho proceso. Se consideró como molécula prueba al nitrato de sodio (NaNO₃).

Desarrollo

Modelo teórico

Los cálculos se realizaron dentro del formalismo de la Teoría del funcional de la densidad (DFT), utilizando el paquete comercial VASP (Kresse et al., 1996: 11169–11186), con base de ondas planas y condiciones periódicas. Los efectos de correlación e intercambio entre los electrones se describen mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA), usando el funcional PBE. La interacción entre los estados de los núcleos y los electrones de valencia se calcularon usando el método PAW. Se consideró el coeficiente Hubbard (DFT+U) cuando los sustratos lo requerían. Los funcionales DFT convencionales no tienen en cuenta las interacciones de Van der Waals (VdW), es decir, las fuerzas de dispersión de London. Los efectos dispersivos se pueden incluir a través de interacciones de a pares de átomos utilizando el funcional DFT-D3 formulado por Grimme (Grimme et al, 2010: 154104/1-154104/19), (Grimme et al, 2011: 1456-1465). Se ha demostrado que este proporciona una descripción termoquímica bastante precisa tanto para sistemas unidos covalentemente como para sistemas dominados por fuerzas de dispersión. Este método ofrece la posibilidad de evaluar la contribución de las interacciones dispersivas a la energía de adsorción. Esta contribución se designa en la Tabla 1 como E_{VdW} (energía de Van der Walls) y la contribución de las interacciones electrónicas de intercambio y correlación que no es VdW, se denomina EGGA.

El carácter covalente de los enlaces químicos se analizó mediante el concepto de orden de enlace (BO); este es una medida del número de pares de electrones compartidos en el enlace químico entre dos átomos e indica la estabilidad de un enlace covalente. El BO y las cargas atómicas fueron calculadas según el método DDEC6 (Manz et al., 2016: 47771–47801).

Se modelaron las superficies más estables de cada óxido con los siguientes parámetros para realizar los cálculos teóricos: Óxido de Titanio anatasa (TiO₂(101)-A): supercelda (2x2x1) y puntos k (5x5x1). PBE + U (correlación de Hubbard), U = 8 eV (electronvoltio).

Óxido de Titanio rutilo (TiO₂(110)-R): supercelda (2x1x2) y puntos k (7x1x5). PBE + U, U = 8 eV.

Óxido de magnesio (MgO (100)): supercelda (3x3x3) y puntos k (3x3x1).

Óxido de hierro hematita (Fe₂O₃(0001)): supercelda (2x2x2) y puntos k (2x2x1). PBE + U, U = 4 eV.

Las correspondientes energías de adsorción (E_{ads}) fueron calculadas utilizando las siguientes ecuaciones:



$$E_{ads} = E_{NaNO_3/superficie} - E_{NaNO_3} - E_{superficie} \quad (1)$$

$$E_{ads} = E_{NaNO_3/superficie/H_2O} - E_{NaNO_3} - E_{superficie} - 2 E_{H_2O} \quad (2)$$

donde $E_{NaNO_3/superficie}$ es la energía total de $NaNO_3$ adsorbido sobre el sustrato, E_{NaNO_3} es la energía de $NaNO_3$ aislado y $E_{superficie}$ es la energía de la superficie de los diferentes óxidos puros. La ecuación 2 se utilizó para el cálculo de la energía de adsorción para los sistemas donde se agregaron 2 moléculas de agua.

Adsorción de nitrato de sodio sobre óxidos metálicos

En el Fig. 1 se observan las geometrías de la molécula de $NaNO_3$ libre y las superficies más estables de los óxidos considerados en este trabajo. Se consideraron diferentes geometrías iniciales para el estudio de la adsorción de $NaNO_3$ sobre los sustratos, reportando en la Tabla 1 las configuraciones más estables.

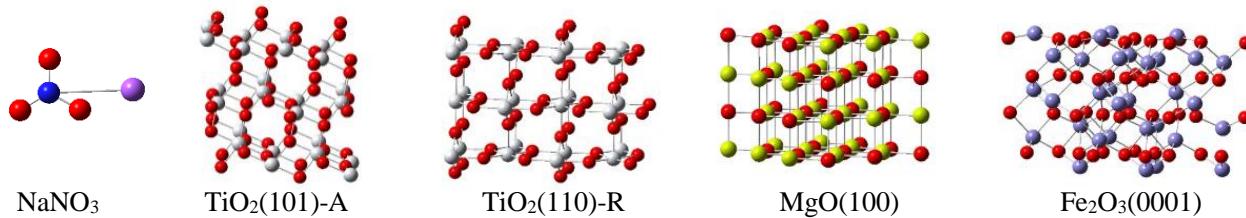


Figura 1: Geometrías optimizadas de la molécula y los diferentes sustratos estudiados. O: esferas rojas, Ti: esferas blancas, Mg: esferas amarillas, Fe: esferas lilas, Na: esfera rosa, N: esfera azul.

Sustratos	E_{ads} (eV)	E_{VdW} (eV)	E_{GGA} (eV)	Q (e)
TiO ₂ (101)-A	-4,46	-0,17	-4,29	0,21
TiO ₂ (110)-R	-2,76	-0,65	-2,11	0,24
MgO (100)	-1,65	-0,52	-1,12	0,03
Fe ₂ O ₃ (0001)	-2,50	-0,42	-2,07	0,21

Tabla 1: Parámetros calculados para la adsorción de $NaNO_3$ sobre los diferentes óxidos. Los valores de carga (Q) reportados corresponden a la molécula adsorbida y se expresan en unidades de carga electrónica (e). Los valores de energía se expresan en electronvoltio (eV).

Del análisis de las energías de adsorción se observó que los valores reportados en todos los casos son exotérmicos, siendo el sistema más favorable el $NaNO_3/TiO_2(101)$ -A, con una energía de 1,70 eV y 1,96 eV mayor que en los casos donde la molécula se adsorbe sobre $TiO_2(110)$ -R y $Fe_2O_3(0001)$, respectivamente. El sistema $NaNO_3/MgO$ resultó ser el menos favorable. La contribución a la energía de adsorción debido a las fuerzas dispersivas (E_{VdW}) es de carácter atractivo, siendo los valores mucho menores que la contribución electrónica (E_{GGA}). Analizando las cargas atómicas se puede observar una transferencia electrónica de ~0,2e desde la molécula a la superficie, a excepción de MgO donde la transferencia es solo de 0,03e.

En la Fig. 2 se presentan las geometrías más estables de la adsorción de $NaNO_3$ sobre los diferentes óxidos. Se puede apreciar que en todos los sistemas la adsorción es no disociativa. Las distancias de enlace entre la molécula y la superficie se encuentran entre 2,10 y 2,55 Å, a excepción del $Fe_2O_3(0001)$ donde la distancia del O de la molécula a un átomo de Fe superficial es de 1,97 Å, correlacionándose con un valor de BO de 0,43. Cabe destacar que las distancias Na-N en la molécula adsorbida se acortan respecto a la molécula libre, siendo en esta última de 3,09 Å. Las distancias N-O no se ven modificadas significativamente.

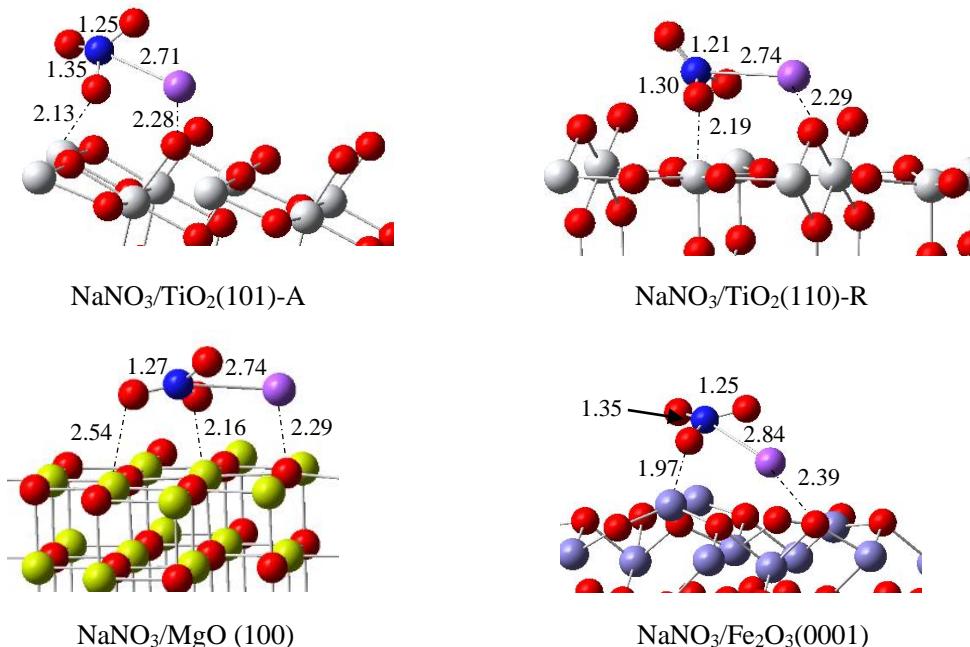


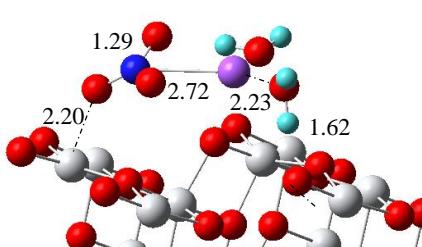
Figura 2: Geometrías optimizadas de la adsorción de NaNO_3 sobre los diferentes sustratos. O: esferas rojas, Ti: esferas blancas, Mg: esferas amarillas, Fe: esferas lilas, Na: esfera rosa, N: esfera azul.

Adsorción de nitrato de sodio sobre óxidos metálicos en presencia de agua

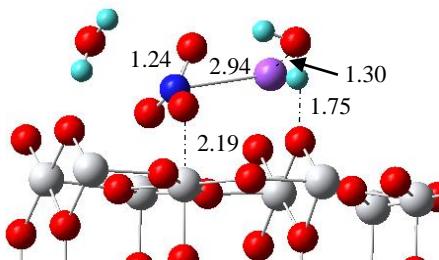
En esta sección se estudia la influencia del agua en forma explícita en la adsorción. Se colocaron 2 moléculas de H_2O cercanas al nitrato de sodio para simular la presencia del solvente. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2 y las geometrías más estables se muestran en la Fig. 3.

Sustratos	E_{ads} (eV)	E_{VdW} (eV)	E_{GGA} (eV)	Q (e)
$\text{TiO}_2(101)\text{-A}$	-5,57	-0,39	-5,18	0,19
$\text{TiO}_2(110)\text{-R}$	-3,92	-1,05	-2,87	0,66
$\text{MgO} (100)$	-3,24	-1,03	-2,21	0,09
$\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$	-4,35	-0,80	-3,55	0,29

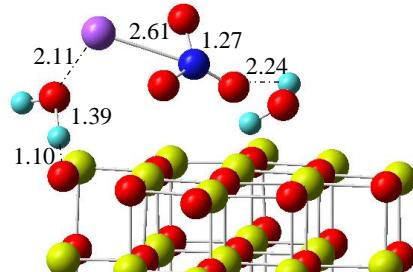
Tabla 2: Parámetros calculados para la adsorción de NaNO_3 sobre los diferentes óxidos, agregando moléculas de agua. Los valores de carga (Q) reportados corresponden a la molécula adsorbida y se expresan en unidades de carga electrónica (e). Los valores de energía se expresan en electronvoltio (eV).



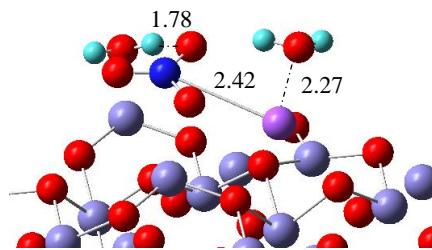
NaNO₃/TiO₂(101)-A



NaNO₃/TiO₂(110)-R



NaNO₃/MgO(100)



NaNO₃/Fe₂O₃(0001)

Figura 3: Geometrías optimizadas de la adsorción de NaNO₃ sobre los diferentes sustratos con la presencia de moléculas de agua. O: esferas rojas, Ti: esferas blancas, Mg: esferas amarillas, Fe: esferas lilas, Na: esfera rosa, N: esfera azul, H: esferas celestes.

Se determinaron como principales criterios de evaluación de la eficiencia para la remoción del nitrato del medio acuoso las altas energías de adsorción exotérmicas, así como también altas transferencias de carga entre la molécula y la superficie, las cuales implican enlaces fuertes del tipo químico más que uniones débiles del tipo físicas, así como menores distancias intermoleculares. Teniendo en cuenta los mismos se observó que el sistema 2H₂O-NaNO₃/TiO₂(101)-A resultó ser el más favorable, estableciendo el siguiente orden de estabilidad para la adsorción de la molécula en los diferentes sustratos: TiO₂(101)-A > Fe₂O₃(0001) > TiO₂(110)-R > MgO(100). El porcentaje de contribución dispersiva a la E_{ads} es levemente mayor que en ausencia de agua y sigue siendo menor que la contribución electrónica. Cabe destacar que, en los sistemas con presencia de agua, en general hay una mayor transferencia de carga desde la molécula a la superficie, siendo más significativa cuando el sustrato es TiO₂(110)-R, donde la carga de la molécula es 0,66.

Se puede observar que, en todos los sistemas, la adsorción de NaNO₃ es no disociativa. En términos generales, las distancias de la molécula de NaNO₃ a la superficie están entre 2,10 y 2,20 Å. Una situación particular se observa en el sistema 2H₂O-NaNO₃/MgO(100) donde se aprecia la elongación del enlace O-H (1,39 Å) de una de las moléculas de agua para dar lugar a la formación de un grupo hidroxilo con un O de la superficie (1,10 Å) siendo el BO de éste último de 0,6.

Conclusiones

Se modelaron las superficies más estables de los siguientes óxidos: TiO₂ (en sus fases rutilo (110) y anatasa (101)), Fe₂O₃(0001) y MgO(100). Se estudió la adsorción de la molécula de NaNO₃, en presencia y ausencia de agua, sobre los óxidos antes mencionados, optimizando las geometrías, calculando las energías de adsorción, cargas atómicas y orden de enlace. Se determinó que, en ambas situaciones, la adsorción del nitrato es más favorable sobre la superficie TiO₂(101)-A y se evidenció una transferencia de carga electrónica desde la molécula de nitrato al sustrato. En el sistema 2H₂O-NaNO₃/MgO(100) se apareció el acercamiento de una de las moléculas de agua a la superficie del catalizador. En el mismo se observó un estiramiento considerable del enlace O-H del H₂O lo que nos permite afirmar la existencia, luego del análisis realizado anteriormente, de una disociación de la molécula de agua y la formación de un grupo hidroxilo sobre la superficie de MgO.

En virtud de los resultados obtenidos hasta el momento, se pretende seguir con el estudio considerando una mayor cantidad de moléculas de agua para evaluar la posible formación de especies nitrogenadas que no afecten la salud humana.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por la Universidad Tecnológica Nacional (UTN) a través del proyecto: Diseño de nuevos materiales catalíticos para la remediación de contaminantes gaseosos (MSINIBB0010065TC) y Estudio teórico-experimental comparativo de materiales fotocatalíticos para remediación o remoción de contaminantes Acuosos (MAINNBB0010061).

Referencias

- Grimme S., Antony J., Ehrlich S. y Krieg H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 132, 154104/1-154104/19. doi.org/10.1063/1.3382344.
- Grimme S., Ehrlich S. y Goerigk L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comp. Chem.* 32, 1456-1465. doi.org/10.1002/jcc.21759.
- Khatamian M., Derakhshan S.K., Nami S.H. y Fazli- Shokouhi S. (2024). Nitrate removal study of synthesized nano γ - alumina and magnetite- alumina nanocomposite adsorbents prepared by various methods and recursors *Scientific Reports*, 14, 7673-7683. doi.org/10.1038/s41598-024-58459-z.
- Kresse G. y Furthmüller J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 54, 16, 11169–11186. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169.
- Manz, T. A. y Limas, N. G. (2016). Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 1. Charge partitioning theory and methodology. *RSC Advances*, 6, 47, 47771–47801. doi:10.1039/c6ra04656h.
- Meier L.A, Schvval A.B, Ulacco S.B, Lorenzetti A.S, Vidal E, Domini C. y Morgade C.I.N. (2022). Study of phase-pure TiO_2 for the removal of fluorides in water. *Materials Today Communications* 31, 103389, 1-9. doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103389.
- Palomares A.E., Franch C. y Corma A. (2010). Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor. *Catalysis today*, 149, 3-4, 348-358. doi.org/10.1016/j.cattod.2009.05.013.
- Ward M. H. y Render J. D. (2011). Drinking Water Nitrate and Health. *Encyclopedia of Environmental Health*, 167–178. doi:10.1016/b978-0-444-52272-6.00562-6.