

# Influencia de la presencia de humedad en la adsorción de especies de arsénico gaseoso sobre TiO<sub>2</sub> anatasa

## Influence of the presence of humidity on the adsorption of gaseous arsenic species on TiO<sub>2</sub> anatase

Presentación: xx/10/2024

### **Silvia A. Fuente**

Universidad Tecnológica Nacional, FRBB, 11 de abril 461, Bahía Blanca, Argentina

Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina

sfuente@frbb.utn.edu.ar

### **Cecilia I. N. Morgade**

Universidad Tecnológica Nacional, FRBB, 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

### **Gabriela F. Cabeza**

Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina

Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina

gcabeza@uns.edu.ar

### **Resumen**

La presencia de arsénico en el ambiente es una de las formas más graves de contaminación. Existe a nuestro entender amplia literatura de estudios de remediación del contaminante en fase acuosa, pero ésta es escasa en sistemas gaseosos. Actividades humanas como la minería, metallurgia, quema de combustibles fósiles y algunos procesos naturales como erupciones volcánicas, contribuyen a la presencia del metaloide en este medio. Siendo la adsorción, una tecnología simple, eficiente y económica, la finalidad de este trabajo es realizar un estudio teórico en condiciones de potencial isoeléctrico para establecer valores de afinidad y transferencia electrónica de compuestos de arsénico sobre la superficie estequiométrica (101) de TiO<sub>2</sub> anatasa.

Del estudio de la adsorción de átomos aislados de As se evidencia mayor atracción por el dímero quien exhibe disociación por ruptura del enlace As-As. A su vez, se verifica mayor afinidad por el óxido As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y oxidación del As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que resulta interesante debido a la mayor toxicidad de este último. Por último, las formas ácidas difieren en su comportamiento en presencia o en ausencia de agua.

Palabras clave: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> anatasa.

### **Abstract**

The presence of arsenic in the environment is one of the most severe forms of contamination. To our knowledge, there is extensive literature on the remediation of this contaminant in aqueous phases, but this is scarce in gaseous systems. Human activities such as mining, metallurgy, fossil fuel combustion, and certain natural processes like volcanic eruptions contribute to the presence of this metalloid in the atmosphere. Given that adsorption is a simple, efficient, and cost-effective technology, the aim of this work is to conduct a theoretical study under isoelectric potential conditions to establish affinity values and electronic transfer of arsenic compounds on the stoichiometric (101) surface of TiO<sub>2</sub> anatase.

The study of the adsorption of isolated As atoms reveal a stronger attraction to the dimer, which exhibits dissociation due to the breaking of the As-As bond. Additionally, there is a greater affinity for As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide and oxidation of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is particularly interesting due to the higher toxicity of the latter. Finally, the acidic forms differ in their behavior in the presence or absence of water.

Keywords: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> anatase.

## Introducción

El arsénico ampliamente distribuido en la corteza terrestre se encuentra en forma de sulfuro de arsénico, arseniatos o arseniuros metálicos. Existen minerales de arsénico en los que éste se encuentra como catión, formando óxidos como por ejemplo  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_5$ . En presencia de agua, se puede encontrar generalmente en sus formas ácidas y en dos estados diferentes de oxidación,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ( $\text{As}^{+3}$ ) y  $\text{H}_3\text{AsO}_5$  ( $\text{As}^{+5}$ ), dependiendo de las condiciones de óxido-reducción; siendo el arsenito  $\text{As}^{+3}$  más tóxico y bioacumulable, y el arseniato  $\text{As}^{+5}$  el más abundante (Jain et al., 2000: 4304–4312). Además, puede ser liberado en el aire, generalmente como trióxido debido a procesos de volatilización naturales o artificiales, una vez en la atmósfera, se adhiere a otras partículas, se dispersa por el viento y se deposita en suelos y fuentes de agua (Wan et al., 2023: 2747-2757), (Wu et al., 2022: 123000-123012).

Es sabido que el control de la retención y liberación de arsénico en el medio ambiente depende en gran medida de sus propiedades y contenido acuoso (Ahmad et al., 2020: 3373–3391), (Rotiroti et al., 2015: 599–609). Por esta razón, el propósito de este estudio es realizar una investigación teórica, en condiciones de potencial isoeléctrico, de la superficie  $\text{TiO}_2(101)$  anatasa para establecer valores de afinidad y transferencia electrónica de compuestos de arsénico. Se pretende realizar un análisis de afinidades entre compuestos del metaloide y dicha superficie en la búsqueda de un buen material adsorbente. Se analiza, asimismo, la influencia de la presencia de agua en esta interacción.

## Desarrollo

Los cálculos se realizaron en condiciones de polarización de spin, utilizando un conjunto de ondas planas tal como está implementado en el código VASP (Kresse et al., 1996: 11169–11186) en el marco de la teoría funcional de densidad con la inclusión del coeficiente de Hubbard (DFT+U). Las cargas se analizaron según el método de Bader (Henkelman et al, 2006: 354–360). Las distancias interatómicas, ángulos y parámetros de celda se determinaron y los mapas de densidad de carga diferencial se obtuvieron utilizando VESTA (Momma et al., 2011: 1272-1276). El código VASPKIT (Wang et al., 2021: 108033-1080048) se empleó para el pos-procesamiento de los datos. 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 se ha calculado según el análisis DDEC6 (Manz et al., 2016: 47771–47801).

Las correspondientes energías de adsorción fueron calculadas utilizando las siguientes ecuaciones:

$$E_{\text{adsorción}} = E_{\text{especie/superficie}} - E_{\text{especie}} - E_{\text{superficie}} \quad (1)$$

$$E_{\text{adsorción}} = E_{\text{especie/superficie/H}_2\text{O}} - E_{\text{especie}} - E_{\text{superficie}} - 2 E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

La ecuación 1 fue utilizada en los cálculos en fase gaseosa mientras que la ecuación 2 se utilizó en los cálculos en presencia de moléculas de agua. Cabe aclarar que  $E_{\text{especie/superficie}}$  es la energía total de la especie adsorbida,  $E_{\text{especie}}$  es la energía de la especie aislada y  $E_{\text{superficie}}$  es la energía de la superficie  $\text{TiO}_2(101)$  pura.

En las siguientes subsecciones se muestran los resultados de la interacción de átomos de arsénico aislados ( $\text{As}$ ,  $\text{As}_2$ ,  $\text{As}_4$ ), óxido arsenioso ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) y arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ), así como también de los ácidos arsenioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) y arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) con la superficie  $\text{TiO}_2(101)$ , con el fin de evaluar el comportamiento en ausencia y presencia de agua.

### Adsorción de especies gaseosas en estado anhídrido

Como primera aproximación, comenzamos con el estudio de la adsorción de 1, 2 y 4 átomos metálicos de As sobre la superficie  $\text{TiO}_2(101)$ . Las geometrías optimizadas se muestran en la Fig. 1.

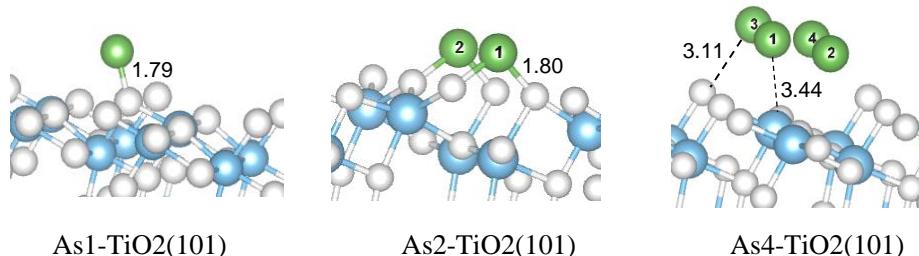


Figura 1: Geometrías optimizadas de la adsorción de átomos de As sobre TiO<sub>2</sub>(101). O: esferas blancas, Ti: esferas celestes, As: esferas verdes. Los números resaltados indican distancias (en Å) interatómicas relevantes.

En la Tabla 1 se muestran las energías de adsorción, diferencia de cargas atómicas, orden de enlace (BO) y distancias de enlace entre el adsorbato y la superficie (el subíndice s indica superficial). Las diferencias de cargas atómicas ( $\Delta q$ ), se calcularon restando, al promedio de carga de los átomos de As de las moléculas adsorbidas, los correspondientes promedios de las moléculas libres. De esa resta surgen los valores reportados en la tabla; que sean valores positivos significa que el As pierde carga cuando se adsorbe en la superficie, sufriendo una oxidación y valores negativos indican una reducción del mismo.

Especie	E <sub>ads</sub> (eV)	BO				$\Delta q$ (e)	d <sub>ads/sup</sub> (Å)
		As-O <sub>s</sub>	H-O <sub>s</sub>	As-As	O-Ti <sub>s</sub>		
As <sub>1</sub>	-2,51	1,33	-	-	-	1,04	1,79
As <sub>2</sub>	-3,54	1,23	-	0,09	-	1,98	1,80
As <sub>4</sub>	-2,00	0,10	-	0,79	-	0,04	3,11
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-3,27	0,98	-	-	0,23	0,18	1,87
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-6,26	0,89	-	-	0,27	0,70	1,85
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	-2,07 <sup>1</sup>	1,16 <sup>1</sup>	0,70 <sup>1</sup>	-	-	2,07 <sup>1</sup>	1,71 <sup>1</sup>
	-0,85 <sup>2</sup>	0,98 <sup>2</sup>	0,13 <sup>2</sup>	-	-	2,07 <sup>2</sup>	1,76 <sup>2</sup>
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	-2,02 <sup>1</sup>	0,43 <sup>1</sup>	0,15 <sup>1</sup>	-	0,26 <sup>1</sup>	-0,15	1,70 <sup>1</sup>
	-1,71 <sup>2</sup>	0,05 <sup>2</sup>	0,28 <sup>2</sup>	-	0,21 <sup>2</sup>	0,00 <sup>2</sup>	1,39 <sup>2</sup>

Tabla 1: Energías de adsorción (E<sub>ads</sub>), menor distancia adsorbato- superficie (d<sub>ads/sup</sub>), orden de enlace (BO) y diferencias de cargas atómicas ( $\Delta q$ ). Superíndices 1 y 2 indican las diferentes geometrías de adsorción para una misma especie (ver Fig. 3).

Del análisis de los valores de la Tabla 1 puede observarse que en el estudio de la adsorción de As<sub>1</sub> y As<sub>2</sub>, se evidencia la presencia de un enlace As-O<sub>s</sub>, reflejado en los valores de BO que son mayores que 1. Las distancias As-O<sub>s</sub> son similares en ambos casos, pero en el caso de As<sub>2</sub> se ve una mayor E<sub>ads</sub>. El dímero de As se disocia cuando se adsorbe, incrementando la distancia As-As a 3,78 Å. Si bien la energía de adsorción del As<sub>4</sub> es exotérmica, se evidencia que la interacción con la superficie es de menor magnitud comparada con los casos anteriores. Habiéndose estudiado diferentes geometrías de adsorción, se pudo observar que la más estable es romboédrica (E<sub>ads</sub> tetragonal = -0,70 eV; E<sub>ads</sub> romboédrica = -2,00 eV), mientras que en estado libre la geometría más estable resulta ser tetragonal. Del análisis de las cargas atómicas podemos observar que, en todos los casos estudiados, existe una transferencia de carga del átomo de As a la superficie (O superficiales), quedando de manifiesto la oxidación del mismo. Cuanto mayor es la energía de adsorción, mayor es la transferencia de carga y mayor la oxidación de los átomos de As. Si bien para el As<sub>4</sub> el  $\Delta q$  no es significativo, cuando se analizan las cargas individuales de los átomos, el más cercano a la superficie manifiesta una oxidación más marcada que el resto.

Seguidamente se estudió la adsorción de óxidos de arsénico tales como el As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido arsenioso) y As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (óxido arsénico) sobre la superficie TiO<sub>2</sub>(101). Las geometrías de adsorción más estables se muestran en la Fig. 2, en la cual se observa que la interacción más próxima entre los As del óxido y los O superficiales es de un promedio de 1,86 Å; mientras que la interacción de los O del óxido con los Ti superficiales ocurre a distancias mayores a 2 Å.

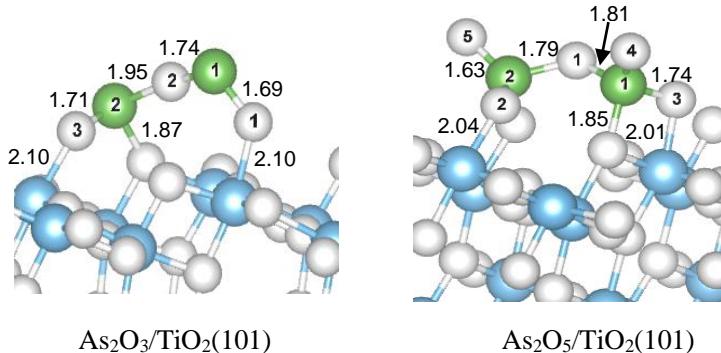


Figura 2: Geometrías optimizadas de la adsorción de óxidos de As en TiO<sub>2</sub>(101). Las distancias están en Å. O: esferas blancas, Ti: esferas celestes, As: esferas verdes.

Del análisis de los valores de carga atómica podemos observar que existe una transferencia de carga desde los As a los átomos de la superficie, tal cual ocurre cuando se adsorben átomos de As aislados. Es significativo observar que a pesar de ser el As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> el de mayor estado de oxidación, adsorbido en la superficie, es quien transfiere mayor cantidad de carga. Comparando la adsorción de ambos óxidos, si bien ambas son exotérmicas, se observa una marcada afinidad por el óxido de mayor valencia. No se observa disociación de ninguno de los óxidos estudiados sobre esta superficie.

Si bien en fase gas el As predomina en forma de óxidos, la presencia de la humedad ambiente posibilita la formación de los respectivos ácidos. Por este motivo, de manera análoga, se estudió la adsorción de ácidos de arsénico, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (ácido arsenioso) y H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (ácido arsénico). Se analizaron, para cada ácido, diferentes geometrías de adsorción, reportando las dos más estables para cada sistema. Los valores de E<sub>ads</sub>, BO, Δq y d<sub>ads/sup</sub> se resumen en la Tabla 1 y las geometrías optimizadas se muestran en la Fig. 3.

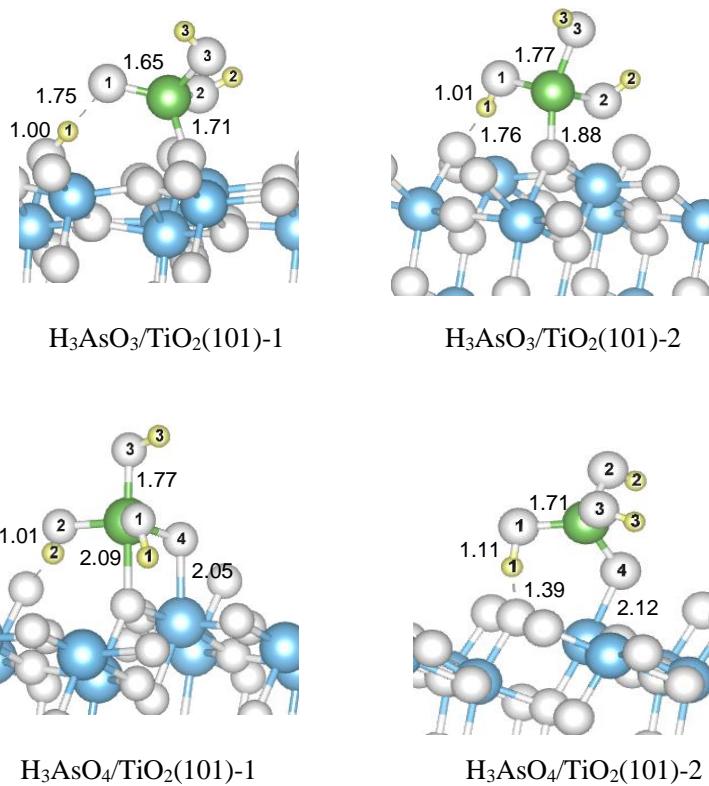


Figura 3: Geometrías optimizadas de la adsorción de los ácidos sobre TiO<sub>2</sub>(101). Las distancias están en Å. Las esferas verdes representan los átomos de As, las blancas los O, las celestes los Ti y las amarillas los H.



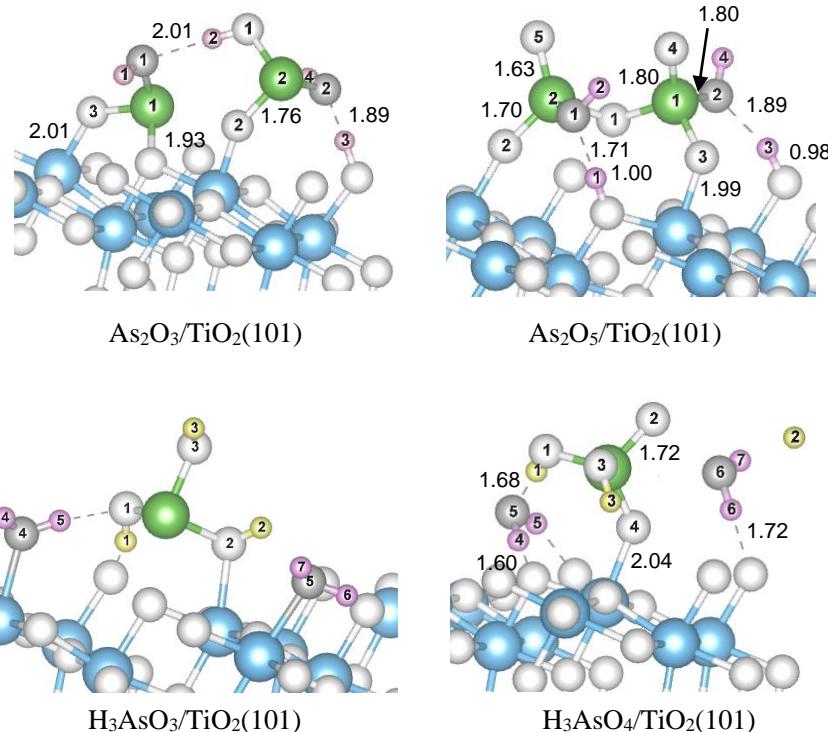
Sistemas con H <sub>2</sub> O		E <sub>ads</sub> (eV)	BO			Δq (e)	d <sub>ads/sup</sub>
			As-O <sub>s</sub>	H-O <sub>s</sub>	O-Ti <sub>s</sub>		
TiO <sub>2</sub> (101)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5,19	0,84	-	0,37	0,25	1,93
	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-7,45	1,12	-	0,30	0,00	1,99
	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	-3,68	0,39	0,10	0,16	0,10	1,86
	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	-3,27	0,02	0,04	0,26	0,00	2,04

Tabla 2: Energías de adsorción (E<sub>ads</sub>), distancia entre el adsorbato y la superficie (d<sub>ads/sup</sub>) y diferencias de carga entre el promedio de los átomos de As de las moléculas adsorbidas y los correspondientes promedios en las moléculas libres (Δq). El subíndice s indica que el átomo es superficial.

Analizando la adsorción de H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> se evidencia disociación de la molécula en forma espontánea, con la pérdida de un H (configuración 1); esta geometría es más estables que la geometría no disociada (configuración 2). Se evidencia la presencia de uniones fuertes entre el As del ácido, el H liberado y átomos de O superficiales, respectivamente. Analizando las cargas atómicas podemos observar una transferencia de carga desde el As a la superficie. Algo a destacar es que en el caso de la adsorción de H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> sobre TiO<sub>2</sub>(101), el As pasa de un estado de oxidación +3 a +5. Esto es favorable ya que el As<sup>+5</sup> es menos tóxico como se mencionó anteriormente. La carga que pierde el As al cambiar su estado de oxidación se transfiere al O superficial más cercano. A pesar de haberse estudiado diferentes configuraciones para la adsorción del H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> en TiO<sub>2</sub>(101), no fue posible encontrar disociación espontánea del mismo, aunque sí, para el sistema H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>(101)-2 una elongación del enlace O-H (1,11 Å), lo que sugiere activación de éste ya que el BO del H-O<sub>s</sub> presenta un valor de 0,28 y el BO del O-H del ácido es de 0,49. Es destacable que en este sistema no se observa una transferencia de carga del As a la superficie. Haciendo una comparación del comportamiento de ambos ácidos, es de resaltar la importancia de la disociación del H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> sobre la superficie, ya que los mismos, disueltos en agua y en ausencia de catalizador, presentan un comportamiento opuesto siendo el ácido arsénico el de mayor valor de constante ácida (K<sub>a</sub>).

#### Adsorción de especies gaseosas en presencia de agua

En esta sección se estudia la influencia del agua en forma explícita en la adsorción de los óxidos y ácidos mencionados anteriormente. Se colocaron dos moléculas de agua cercanas a los adsorbatos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2 y las geometrías optimizadas se presentan en la Fig. 4.



## Referencias

- Ahamad, A., Raju, N. J. y Madhav, S. (2020). Trace elements contamination in groundwater and associated human health risk in the industrial region of southern Sonbhadra, Uttar Pradesh, India. *Environmental Geochemistry and Health*, 42, 10, 3373–3391. doi:10.1007/s10653-020-00532-2.
- Henkelman, G., Arnaldsson, A. y Jónsson, H. (2006). A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36, 3, 354–360. doi: 10.1016/j.commatsci.2005.04.010.
- Jain, C. K. y Ali, I. (2000). Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*, 34, 17, 4304–4312. doi:10.1016/S0043-1354(00)00182-2.
- 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.
- Momma, K. y Izumi, F. (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44, 6, 1272-1276. doi:10.1107/S0021889811038970.
- Rotiroti, M., Jakobsen, R. y Fumagalli, L. (2015). Arsenic release and attenuation in a multilayer aquifer in the poplains (northern Italy): Reactive transport modeling. *Applied Geochemistry*, 63, 599–609. doi: 10.1016/j.apgeochem.2015.01.001.
- Rumble J. (2020). CRC Handbook of Chemistry and Physics. ISBN-13. 978-0367417246. Edition. 101st.
- Wan, X., Sukhomlinov, D., Taskinen, P., Lindgren, M., Michallik, R. y Jokilaakso, A. (2023). Arsenic condensation and reaction mechanisms in flash smelting off-gas line conditions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 54, 10, 2747-2757. doi:10.1007/s11663-023-02871-9.
- Wang, V., Xu, N., Liu, J. C., Tang, G. y Geng, W. T. (2021). VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Computer Physics Communications*, 267, 108033-108048. doi: 10.1016/j.cpc.2021.108033.
- Wu, D. W., Liu, J., Yang, Y. J., Zheng, Y. y Zhang, J. Y. (2022). Experimental and theoretical study of arsenic removal by porous carbon from MSW incineration flue gas. *Fuel*, 312, 123000-123012. doi: 10.1016/j.fuel.2021.123000.