



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**CARRERA DE BIOFÍSICA**

**“EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE ESPECIES DE  
ARSÉNICO EN MEDIO ACUOSO USANDO NANOPARTÍCULAS  
DE MAGNETITA, MEDIANTE SIMULACIONES AB-INITIO EN  
EL MARCO DFT ORIENTADA A LA CREACIÓN DE FILTROS DE  
AGUA”**

**Trabajo de Titulación:**

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar por el grado académico de:

**BIOFÍSICO**

**AUTOR:** VICTOR ALEXANDER PILICITA RIOFRIO

**DIRECTORA:** Biof. ROSA MARICELA ORMAZA HUGO, MsC.

Riobamba – Ecuador  
2020

© 2020, Víctor Alexander Pilicita Riofrio

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor

Yo, Víctor Alexander Pilicita Riofrio, como autor del presente trabajo de titulación declaro su autenticidad y asumo mi responsabilidad sobre las doctrinas, resultados e ideas expuestas. Del mismo modo, la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo es propietaria del patrimonio intelectual y puede hacer uso de los derechos correspondientes, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.



Victor Alexander Pilicita Riofrio

172055396-3

28/08/2020

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**CARRERA DE BIOFÍSICA**

El Tribunal del Trabajo de Titulación certifica que el trabajo tipo proyecto de investigación denominado: **“EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE ESPECIES DE ARSÉNICO EN MEDIO ACUOSO USANDO NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA, MEDIANTE SIMULACIONES AB-INITIO EN EL MARCO DFT ORIENTADA A LA CREACIÓN DE FILTROS DE AGUA”**, de responsabilidad del Sr. Victor Alexander Pilicita Riofrio, ha sido minuciosamente revisado por los miembros del tribunal del trabajo de titulación, quedando autorizada su presentación

	<b>FIRMA</b>	<b>FECHA</b>
Biof. Dalinda Ileana Quingatuña, MSc <b>PRESIDENTE DEL TRIBUNAL</b>	 DALINDA ILEANA QUINGATUÑA CALI Firmado digitalmente por DALINDA ILEANA QUINGATUÑA CALI Fecha: 2021.03.30 20:50:37 -0500'	28/08/2020
Biof. Rosa Maricela Ormaza Hugo Msc <b>DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN</b>	 ROSA MARICELA ORMAZA HUGO Firmado electrónicamente por: ROSA MARICELA ORMAZA HUGO	28/08/2020
Dr. Jorge Efrén Silva Yumi <b>MIEMBRO DEL TRIBUNAL</b>	 JORGE EFREN SILVA YUMI Firmado electrónicamente por: JORGE EFREN SILVA YUMI	28/08/2020

## **DEDICATORIA**

Este proyecto de investigación está dedicado a mi familia por darme fortaleza para seguir cuando se han presentado momentos difíciles y darme sabiduría para concluir con mis estudios.

A todas las personas interesadas en la física aplicada en nanociencias y en general a toda la comunidad científica.

**Víctor**

## **AGRADECIMIENTO**

A mis padres, por ser una pieza fundamental durante toda mi vida académica, quien con todo su amor incondicional han sabido apoyar cada una de las decisiones académicas que me acercan un poco más a cumplir mis metas. Infinitas gracias por brindarme su ayuda durante este proceso y enseñarme que la familia siempre debe estar unida en buenos y malos momentos.

A Galo Páez, a quien agradezco el haberme brindado, la oportunidad de realizar mi trabajo de titulación compartiendo sus ideas y conversaciones que ayudaron para el entendimiento de este proyecto, además por facilitarme el uso del clúster SPIEDIE de la universidad de Binghamton. Agradezco tu confianza, paciencia y tu espíritu de solidaridad que me ayudado a enamorarme más del mundo de las ciencias físicas.

A Ruth por ayudarme y guiarme en toda mi estancia universitaria, además por apoyarme moralmente al momento de la realización del presente proyecto. A mis amigos Marlon, Joselyne y Karlita por ser mis queridos compañeros de clases y amigos.

A los docentes de calidad de la carrea de Biofísica, en especial a la Biof. Rosa Ormaza por impartir sus conocimientos y sus consejos. También al Dr. Jorge Silva por su apoyo en todo momento en la elaboración de mi trabajo de titulación.

**Víctor**

## TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
ÍNDICE DE ANEXOS .....	xii
RESUMEN .....	xiv
ABSTRACT.....	xv
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPITULO I.....	3
1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL .....	3
1.1. Antecedentes .....	3
1.2. Planteamiento del problema .....	5
1.2.1. <i>Enunciado del problema</i> .....	5
1.2.2. <i>Formulación del problema (hipótesis)</i> .....	6
1.3. Justificación .....	7
1.4. Objetivos .....	8
1.4.1. Objetivo general .....	8
1.4.2. Objetivos específicos.....	8
1.5. Marco teórico.....	8
1.5.1. <i>Arsénico</i> .....	8
1.5.1.1. <i>Especiación en ambientes acuosos.</i> .....	14
1.5.1.2. <i>Mecanismos de adsorción</i> .....	14
1.5.2. <i>El hierro</i> .....	15
1.5.2.1. <i>Óxidos de hierro</i> .....	16
1.5.2.2. <i>La magnetita</i> .....	16

1.5.2.3. <i>Propiedades magnéticas</i> .....	17
1.5.3. <i>Teoría Funcional de la Densidad</i> .....	17
1.5.3.1. <i>Método de expansión de las funciones propias de Kohn-Sham</i> .....	21
1.5.3.2. <i>Funcionales</i> .....	21
1.5.3.3. <i>Pseudopotenciales</i> .....	23
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>24</b>
<b>2. MARCO METODOLÓGICO</b> .....	<b>24</b>
2.1. Elección de la muestra.....	25
2.1.1. <i>Construcción de modelos moleculares</i> .....	26
2.1.2. <i>Detalles computacionales</i> .....	26
2.1.3. <i>Optimización de parámetros</i> .....	27
2.2. Cálculo de saturación de Magnetita .....	28
2.3. Área transversal del filtro .....	29
<b>CAPITULO III</b> .....	<b>30</b>
<b>3. Marco de Resultados</b> .....	<b>30</b>
3.1. Optimización de parámetros en VASP .....	30
3.1.1. <i>POTCAR</i> .....	30
3.1.2. <i>KPOINTS</i> .....	30
3.1.3. <i>ENCUT</i> .....	31
3.2. Saturación de As sobre magnetita.....	31
3.3. Área transversal del filtro .....	33
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>37</b>
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	<b>38</b>
<b>GLOSARIO</b> .....	<b>39</b>

**BIBLIOGRAFÍA.....**

**ANEXOS.....**

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-1:</b> Distribución mundial de acuíferos y cuerpos de agua superficial con altas concentraciones de As. ....	10
<b>Figura 2-1:</b> Mecanismo de adsorción de especie de As sobre $FeOH$ .....	15
<b>Figura 3-1:</b> Mecanismo de adsorción de especie de As sobre minerales de óxido de hierro, (a) para As (V), (b) y (c) para As (III) .....	15
<b>Figura 1-2:</b> Celda primitiva de magnetita aumentada, vista desde los 3 vectores bases... ..	26

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1-3:</b> Energía de adsorción del As sobre la magnetita.....	32
---	----

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1-2:</b> Parámetros de la celda primitiva aumentada .....	25
<b>Tabla 2-2:</b> Los TAGS utilizados en las simulaciones ab-initio.....	26
<b>Tabla 1-3:</b> Optimización de KPOINTS .....	31

## ÍNDICE DE ANEXOS

**Anexo A:** Energías en el estado Fundamental

**Anexo B:** Ambientes simulados. (a) Nanopartícula de magnetita, (b) Átomos de As, (c)  
Nanopartícula de magnetita-As

**Anexo C:** Aproximación realizada vista desde los vectores bases de la magnetita

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>As</b>	Arsénico
<b><math>H_3As^{5+}O_4</math></b>	Arseniato
<b><math>H_3As^{3+}O_3</math></b>	Arsenito
<b>Fe</b>	Hierro
<b>NP</b>	Nanopartícula
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>eV</b>	Electronvoltios
<b>Å</b>	Amstrongs
<b>DFT</b>	Teoría Funcional de la Densidad
<b>KS</b>	Kohn Sham
<b>LDA</b>	Aproximación de Densidad Local
<b>PBE</b>	Perdew-Burke-Ernzerhof

## RESUMEN

El objetivo de este estudio es evaluar la adsorción de especies de arsénico en medio acuoso usando nanopartículas (NPs) de magnetita, mediante simulaciones ab-initio en el marco de la teoría de la densidad funcional (DFT) orientado a la creación de filtros de agua. Se utilizó el software VASP para generar simulaciones numéricas de una nanopartícula de magnetita siguiendo tres etapas. La primera permite determinar los funcionales de intercambio en DFT y las dimensiones de las celdas para generar simulaciones fiables. Se propone tres ambientes cuya diferencia energética (energía de adsorción) determina la adsorción de átomos de As. La segunda etapa corresponde a la optimización de la adsorción del arsénico en la magnetita. La dinámica dicta que existirá un punto de minimización energética de adsorción que representaría la capacidad máxima de adsorción. Un ajuste basado en polinomios de Taylor proveen el valor máximo de adsorción de As mediante procesos de optimización usando cálculo de una variable. Finalmente, la tercera fase permitió determinar el área transversal óptima de dicho filtro, así como su anchura proveniente de un enfoque diferencial. Como caso de estudio se consideró el fluyente Rasayacu, Toacaso-Ecuador. Se usó el funcional PBE y una celda de magnetita de 24.08361Å sin magnetización. Como resultado en medio acuoso, la magnetita tiene la capacidad de adsorber 5 átomos de especies de As. Se propuso un filtro (celulosa-NPs de magnetita) de geometría cilíndrica de área 216.423mm<sup>2</sup>; y 2 ecuaciones diferenciales que medien la adsorción infinitesimal de un área transversal dada  $(dAd(x))/dx=-\mu$  y  $(dAd(x))/dx=-\mu Ad(x)$ . La solución a dichas ecuaciones describe la adsorción del As por parte de un área transversal infinitesimal del filtro en función de su anchura (x) con 1.08Gr y 1.513Gr (Gr grosor toalla de celulosa) respectivamente para cada solución. Se recomienda realizar mediciones experimentales para verificar los datos expuestos en este trabajo.

**Palabras clave:** <BIOFÍSICA>, <SIMULACIONES AB-INITIO>, <TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD>, <NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA>, <ARSÉNICO>, <REMEDIACIÓN AMBIENTAL>, <FILTRO DE CELULOSA-NANOPARTÍCULA (NP)>



Firmado electrónicamente por:  
**LUIS ALBERTO  
CAMINOS  
VARGAS**



0634-DBRAI-UPT-2021

## ABSTRACT

The objective of this study is to evaluate the adsorption of arsenic species in aqueous medium using magnetite nanoparticles (NPs), through ab-initio simulations within the framework of functional density theory (DFT) oriented to the creation of water filters. The VASP software was used to generate numerical simulations of a magnetite nanoparticle following three steps. The first allows determining the exchange functionalities in DFT and the dimensions of the cells to generate reliable simulations. Three environments are proposed whose energetic difference (adsorption energy) determines the adsorption of As atoms. The second stage corresponds to optimizing the adsorption of arsenic in magnetite. The dynamics dictates that there will be an adsorption energy minimization point that would represent the maximum adsorption capacity. A fit based on Taylor polynomials provides the maximum adsorption value of As through optimization processes using one-variable calculation. Finally, the third phase made it possible to determine the optimal cross-sectional area of said filter, as well as its width from a differential approach. As a case study, the Rasayacu, Toacaso –Ecuador flow was considered. The PBE functional and a 24.08361 Å magnetite cell were used without magnetization. As a result, in aqueous medium, magnetite has the ability to adsorb 5 atoms of As species. A filter (cellulose -magnetite NPs) of cylindrical geometry of area 216,423 mm<sup>2</sup> was proposed; and 2 differential equations that measure the infinitesimal adsorption of a given cross-sectional area ( $dAd(x)/dx=-\mu$  and  $(dAd(x))/dx=-\mu Ad(x)$ ). The solution to these equations describes the adsorption of As by an infinitesimal cross-sectional area of the filter as a function of its width (x) with 1.08Gr and 1.513Gr (Gr cellulose towel thickness) respectively for each solution. It is recommended to perform experimental measurements to verify the data presented in this work.

**Keywords:** < BIOPHYSICS>, <AB-INITIO SIMULATIONS>, <DENSITY FUNCTIONAL THEORY>, <MAGNETITE NANOPARTICLES>, <ARSENIC>, <ENVIRONMENTAL REMEDIATION >, <NANOPYLOSE-CELL FILTER>

CARMITA  
EULALIA  
ROJAS  
CASTRO

Firmado digitalmente por  
CARMITA EULALIA  
ROJAS CASTRO  
Fecha: 2021.03.23  
14:55:12 -05'00'

## INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental resulta ser uno de los problemas más estudiados en la actualidad, en especial la generada por metales pesados y metaloides como el mercurio, plomo, zinc, cromo, cadmio y arsénico, debido a que han sido encontrados en todo tipo de alimentos como hortalizas y, en muestras de agua de diferente naturaleza. Por ello, la salud de los seres humanos es amenazada por el consumo de As que proviene de aguas contaminadas. Los efectos provocados por el consumo de As inorgánico generalmente son problemas gastrointestinales. Si el consumo es prolongado el principal órgano afectado es la piel; en un tiempo mínimo de 5 años puede causar cáncer de piel (Quansah et al., 2015, p. 1). El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) le atribuye además provocar cáncer de vejiga, pulmón, vías digestivas, hígado, riñón, sistema linfático y hematopoyético. En mujeres embarazadas los efectos adversos del consumo de agua contaminada con As lleva a producir aborto espontáneo, muerte fetal, riesgo moderado de mortalidad neonatal y mortalidad infantil, además se lo asocia con una reducción de peso de los recién nacidos (Quansah et al., 2015, p. 1).

La Organización Mundial de la Salud (OMS), estima que 45 millones de personas en Bangladesh (País sur asiático), consumen agua con concentraciones superiores a su valor guía propuesto de  $10 \mu\text{g}/\text{L}$ ; a nivel global, la situación supera los 150 millones de afectados (Flanagan et al., 2012, pp. 1-5). A nivel de Latinoamérica, Argentina es uno de los países más preocupante. En Ecuador existen acuíferos y cuerpos de agua superficial con concentraciones altas en el río Tambo y área del lago de Papallacta, Guayllabamba, Tumbaco, y aguas geotermales de Cotopaxi, Imbabura, Pichincha y El Carchi (Bundschuh & Litter, 2010, p. 15). En particular, en la parroquia Toacaso cantón de Latacunga-Ecuador, un estimado de 2264 habitantes consumen agua “potable” del fluyente Rasayacu, que es la única fuente a su disposición. Últimos estudios realizados en noviembre del 2017 por “Laboratorio de referencia de la agencia nacional de regulación control y vigilancia sanitaria ARCSA”, revela que dicha fuente tiene una concentración de As de  $0.02 \text{ mg}/\text{L}$ , que supera el doble de lo recomendado por la OMS.

Todo esto ha provocado una revolución enfocado en el desarrollo de tecnologías emergentes para evitar la polución de As. Los métodos más conocidos son los físicos-químicos que no resultan ser eficientes y aplicables a gran escala (Bhattacharya, Polya y Jovanovic, 2017, p. 978). Por ello, la nanotecnología y el uso de simulaciones surgen como una novedosa solución para el desarrollo de procesos de remediación de aguas contaminadas con As. Un medio para eliminar grandes cantidades de arsénico es la creación de filtros con nanopartículas (NPs). De este modo, el presente trabajo se centra en utilizar simulaciones en el marco de la Teoría Funcional de Densidad (DFT) a fin de optimizar parámetros en la manufactura de filtros para remoción de As.

En el Capítulo I, se desarrolla el marco teórico y conceptual. Se presentan definiciones y se hace la revisión de artículos que servirán de guía; todo esto con el fin de analizar y explicar fundamentos teóricos y mecanismos considerados oportunos para comprender a cabalidad el presente estudio.

El Capítulo II, detalla la metodología utilizada; es decir, se presenta la celda de magnetita, las etiquetas utilizadas para las simulaciones, los procedimientos ejecutados, técnicas y softwares utilizados en la recolección y procesamiento de los datos.

El Capítulo III, presenta los resultados obtenidos en la investigación para ser interpretados y permitir establecer las conclusiones y recomendaciones pertinentes al presente estudio teórico.

## CAPITULO I

### 1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

#### 1.1. Antecedentes

Existen diversas formas para la eliminación de As del agua, los métodos más conocidos son los físico y químicos. Los químicos permiten la reducción, oxidación y neutralización de los metales tóxicos para inactivar la toxicidad y movilidad del As. El proceso de oxidación implica adición de ozono, cloro, peróxido de hidrógeno, oxígeno molecular entre otros que no son agradables para el medio ambiente (Du et al., , 2014, p. 240-247). La oxidación generalmente es utilizada para convertir As (III) (arsenito), que es más tóxico, en As (V) (arseniato), teniendo como efecto colateral la formación de residuos. Los métodos físicos incluyen: la precipitación que posee baja selectividad y produce gran cantidad de lodo; la fotocátalisis que reemplaza a la oxidación debido a que utiliza oxidantes leves, no requiere cantidades excesivas de energía y el lodo producido no es tóxico; y la adsorción que tiene baja selectividad, problemas con el manejo de la partícula y la eliminación del lodo (Barakat, , 2011, p. 361-377). Los elevados costos y la formación de residuos son los principales problemas que se deben tener en cuenta para la eliminación de As con métodos físicos y químicos (Sodhi et al., 2019, p. 5).

La nano remediación ha surgido como un método eficiente y económicamente sustentable; permite reducir la utilización de químicos y así poder tratar de manera in situ medios contaminados. Se basa en utilizar las propiedades de alta reactividad y gran área superficial propios de cada nanopartícula para eliminar contaminantes (Corsi et al., 2018, pp. 237-244). El tiempo y costos económicos que conlleva generar y optimizar herramientas para la remediación ecológica son los principales problemas, por ello, el uso de cálculo computacional es un buen complemento de esta área.

En literatura existen diferentes trabajos enfocados en el uso de simulación en el marco DFT para optimizar procesos físicos, en particular de adsorción. Weiqiang Lai y otros en el artículo “Optimization of adsorption configuration by DFT calculation for design of adsorbent: A case study of palladium ion-imprinted polymers” utilizaron la teoría funcional de la densidad para optimizar un polímero impreso con iones de paladio (IIP) como adsorbente con alta capacidad de adsorción y selectividad. Para ello utilizaron tres configuraciones, con la que obtuvieron las respectivas energías de adsorción calculadas mediante DFT: a-Pd-IIP con energía de  $-8.764$  eV,  $-13.978$  eV para b-Pd-IIP y  $-3.587$  eV para la configuración c-Pd-IIP. Estos resultados fueron comparados con datos experimentales, dando como resultado que las energías de adsorción

calculadas usando DFT corresponden exactamente a la capacidad de adsorción máxima ( $R2 = 0.985$ ) (Lai et al., , 2019, p. 120791).

En 2019 Nouh Aarab y otros, utilizaron el polipirrol (PPy) para adsorber metronidazol farmacéutico de soluciones acuosas; el estudio fue dividido en una parte experimental y una teórica. Con la parte experimental encontraron el pH y tiempo de contacto óptimo y lograron ajustar a un modelo cinético de adsorción, además ayudó a indicar que la adsorción se da por procesos espontaneos y exotérmicos. La parte teórica comprendía los cálculos cuánticos utilizando DFT para confirmar los mecanismos de adsorción del metamizol en el PPy, por otro lado la energía de adsorción indicó que se dio por un proceso físico en la que los grupos amina de PPy atraparon al metronidazol por sus átomos de oxígeno (Aarab et al., , 2019, p. 269-279).

Otro estudio en el cual buscan eliminar fármacos es, “Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study”. Aquí utilizaron cálculos ab-initio basados en DFT con el código SIESTA para simular la adsorción Diclofenaco sódico (s-DCF) sobre varias familias grafeno, en particular: grafeno prístino, grafeno con una vacante, óxido de grafeno reducido (rGO) y nanoribones de grafeno funcionalizados. Siendo la de mayor interés la del grafeno prístino que no presentó cambios estructurales o electrónicos significativos después de la adsorción de s-DCF y por ende concluyeron que las interacciones entre el grafeno prístino y el s-DCF se pueden clasificar como un proceso de adsorción física (Jauris et al., , 2016, p. 1526-1536). En 2017 Hyuk Jae Kwon y otros utilizaron DFT con corrección de dispersión para investigar la fisisorción del  $CO_2$  y  $H_2$  sobre el grafino y grafeno, con todo este trabajo lograron demostrar que el grafino es mejor para la adsorción selectiva de  $CO_2$  y  $H_2$  (Kwon et al., , 2017, p. 125013).

En la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo se han desarrollado diferentes estudios DFT. En junio de 2015 Robalino Trujillo estudió la interacción existente entre el hidrógeno molecular con el grafeno y óxido de grafeno, utilizando el paquete SIESTA con el funcional LDA (ROBALINO TRUJILLO, 2015, p. 17). En septiembre de 2015, Haro Fernández en su tesis de grado utilizó DFT para estudiar la posible aplicación del óxido de grafeno para remisión de plomo, como resultados positivos (Haro Fernández y Escudero, 2015, p. 14). Finalmente, Bustillos Buenaño utilizó DFT dependiente de tiempo para estudiar las características plasmónicas de nanocintas de grafeno (Bustillos Buenaño, 2018, p. 17). Una revisión bibliográfica del tema nos lleva a concluir que no se han encontrado estudios teóricos de la teoría funcional de la densidad realizados para la adsorción de arsénico sobre magnetita.

## **1.2. Planteamiento del problema**

### **1.2.1. Enunciado del problema**

El Arsénico (As) es un metaloide que se encuentra en la corteza terrestre. Las formas orgánicas del As por lo general están formando compuestos y resultan ser inofensivas. Mientras que, los representativos inorgánicos son el As (V) y el As (III) que por su toxicidad se los considera contaminantes.

La polución es un tema preocupante, en especial la generada por metales pesados y metaloides como el mercurio, plomo, zinc, cromo, cadmio y arsénico, que afectan la seguridad alimentaria y la salud pública; debido a que han sido encontrados en todo tipo de alimentos como hortalizas y, en muestras de agua de diferente naturaleza. Esta contaminación en ocasiones es producida por el riego de los cultivos con agua expuestas a estos contaminantes (Reyes et al., 2016, pp. 1-3). Generalmente la culpabilidad recae sobre los humanos, pero resulta que la mayor polución por As es dada por movilizaciones naturales tales como emisiones volcánicas, actividades biológicas y reacciones climáticas. Está claro que contribuyen a la contaminación las actividades antropogénicas como el uso de pesticidas, herbicidas o alimentos de aves que contienen este elemento (Smedley y Kinniburgh, 2002, pp. 519-520).

El consumo de As que proviene de aguas contaminadas amenaza la salud de los seres humanos. Los efectos provocados por el consumo de As inorgánico generalmente son problemas gastrointestinales, si el consumo es prolongado el principal órgano afectado es la piel; en un tiempo mínimo de 5 años puede causar cáncer de piel (Quansah et al., 2015). El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) le atribuye además provocar cáncer de vejiga, pulmón, vías digestivas, hígado, riñón, sistema linfático y hematopoyético.

En mujeres embarazadas el consumo de As lleva a producir aborto espontáneo, muerte fetal, riesgo moderado de mortalidad neonatal y mortalidad infantil, además se lo asocia con una reducción de peso de los recién nacidos (Quansah et al., 2015, pp. 412-413).

La Organización Mundial de la Salud (OMS), estima que 45 millones de personas en Bangladesh (País surasiático), consumen agua con concentraciones superiores a su valor guía propuesto de 10 µg/L; a nivel global, la situación supera los 150 millones de afectados (Flanagan, Johnston y Zheng, , 2012, p. 839-846).

A nivel de Latinoamérica, Argentina es uno de los países más preocupante, datos recolectados hasta 2005 muestran que existen grandes concentraciones por este metaloide en las llanuras Puna, Chaco-Pampeano y Cuyo, y en las provincias Chaco, Tucumán, Santa Fe, Buenos Aires, Mendoza, La Rioja, Jujuy, Córdoba, Salta, Santiago del Estero, San Luis, La Pampa, San Juan y Catamarca.

La concentración en estos lugares varía entre 4 y 5.300  $\mu\text{g/L}$ , el pico más alto fue encontrado en Santiago del Estero, donde el valor medido es 14,969  $\mu\text{g/L}$  que superan el valor recomendado de As por la OMS para agua potable, poniendo en peligro a 4 millones de personas según el diario Clarín en 2008. En México se encontraron grandes depósitos de agua contaminada en varios de sus estados; cuando su valor permitido de As era 50 $\mu\text{g/L}$  estimaban que 450000 personas consumían agua contaminada, si se tiene en cuenta el valor recomendado por la OMS, el número de personas expuestas es significativamente alto. Así mismo, fueron descubiertas aguas subterráneas con índices elevados de As en: Uruguay, Guatemala, Colombia, Honduras, Costa Rica, Cuba, Brasil, Bolivia, Nicaragua y Chile (Bundschuh y Litter, 2010, p. 15).

En Ecuador existen acuíferos y cuerpos de agua superficial con concentraciones altas en el río Tambo y área del lago de Papallacta, Guayllabamba, Tumbaco, y aguas geotermales de Cotopaxi, Imbabura, Pichincha y El Carchi (Bundschuh y Litter, 2010, p. 15). En particular, en la parroquia Toacaso cantón de Latacunga-Ecuador, un estimado de 2264 habitantes consumen agua “potable” del fluyente Rasayacu, que es la única fuente a su disposición. Últimos estudios realizados en noviembre del 2017 por “Laboratorio de referencia de la agencia nacional de regulación control y vigilancia sanitaria ARCSA”, revela que dicha fuente tiene una concentración de As de 0.02 mg/L, que supera el doble de lo recomendado por la OMS.

Todo esto ha provocado una revolución enfocada en el desarrollo de tecnologías emergentes para evitar la polución de As. Los métodos más conocidos son los físicos-químicos que no resultan ser eficientes y aplicables a gran escala. Por ello, la nanotecnología y el uso de simulaciones surgen como una novedosa solución para el desarrollo de procesos de remediación de aguas contaminadas con As. Un medio para eliminar grandes cantidades de arsénico es la creación de filtros, por ello, en el desarrollo de este trabajo se utilizará simulaciones en el marco de la Teoría Funcional de Densidad (DFT) a fin de optimizar parámetros en la manufactura de filtros para remoción de As.

### **1.2.2. Formulación del problema (hipótesis)**

¿Es posible evaluar la adsorción de especies de arsénico en medio acuoso usando nanopartículas de magnetita mediante simulaciones ab-initio en el marco DFT y orientarla a la creación de filtros de agua eficientes?

### 1.3. Justificación

Según “El Censo de Información Ambiental Económica en Gobiernos Autónomos Descentralizados” desarrollada en marzo del 2019, dirigida a los 221 municipios y 24 gobiernos provinciales del Ecuador, desarrollado por el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC), se estima que, a nivel nacional únicamente 67,78% tiene agua segura. El sector más perjudicado es el rural debido a que solo el 48,47% tiene agua de buena calidad (GAD Provinciales |, n.d.).

En la parroquia Toacaso, más de 2264 habitantes utilizan agua contaminada con As del fluyente Rasayacu para el consumo y riego de cultivos. Este río posee una concentración de 0.02 mg/L, superando así, el doble del valor guía recomendado por la OMS. Debido a que la ingesta de As puede causar serias enfermedades a quien lo consuma, es de alta urgencia estudiar un mecanismo de filtración de arsénico en medios acuosos que sea de bajo costo y amigable al medio ambiente.

Técnicas que aplican nanopartículas (NPs) para la remediación ambiental, presentan mejoras en relación con los métodos convencionales, tales como: reducción de costes y la no generación de contaminantes adicionales. El aumento en el área de superficie, la alta reactividad, la introducción de propiedades magnéticas y las interacciones químicas estables entre el óxido de hierro y el As son las razones principales para generar un filtro de agua.

La presente investigación, busca determinar los parámetros óptimos que debe poseer un filtro para lograr una adecuada capacidad de adsorción de especies As, esto a partir de una simulación ab-initio en el marco DFT, a fin de mejorar la calidad de vida de personas expuestas a aguas contaminadas. Dicha simulación nos brindará la posibilidad de valorar la capacidad de adsorción de As, que presente una nanopartícula de magnetita; esto, con el propósito de extrapolar los resultados hacia filtros que sean eficiente y eficaz en la adsorción de As en medios acuoso.

La alta viabilidad del proyecto de investigación recae sobre la línea de investigación de la carrera de biofísica “Nanociencias”, además el trabajo estará vinculado al grupo de investigación de Materiales Avanzados, el cual enfoca su trabajo en estudios de remediación ambiental por arsénico y mercurio, y a su vez garantiza la ayuda técnica necesaria para el desarrollo del presente trabajo.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo general

Evaluar la adsorción de especies de arsénico en medio acuoso usando nanopartículas de magnetita, mediante simulaciones ab-initio en el marco DFT orientada a la creación de filtros de agua.

### 1.4.2. Objetivos específicos

- Determinar mediante simulación la sensibilidad que tiene la Magnetita para la adsorción de arsénico, bajo las limitaciones de DFT.
- Identificar el punto de saturación de la magnetita.
- Determinar la densidad de área transversal óptima del filtro.

## 1.5. Marco teórico

### 1.5.1. *Arsénico*

Se le atribuye el descubrimiento del Arsénico (As) a Albertus Magnus, porque lo aisló del oropimente  $As_2S_3$  utilizando jabón y energía térmica (Greenwood, 1997, p. 547). En toda su historia fue utilizado irónicamente como agente terapéutico e inicialmente como herramienta para asesinatos.

En la edad Media, el As era conocido como el “rey de los venenos” y “veneno de reyes” debido a su indetectable presencia en alimentos por ser inodoro e insípido. Las familias Medici (Familia del renacimiento en Florencia, actual centro de Italia) y Borgia (Familia noble del pueblo aragonés de Borja, península itálica) lo usaban para erradicar a sus rivales (Hughes et al., 2011, p. 302-304). Posiblemente estuvo involucrado en la muerte de Napoleón Bonaparte en 1851. Hasta mediados de la década de 1850 siguió siendo un veneno popular, puesto que no había métodos analíticos confiables para detectarlo. Con mejores técnicas para medir concentraciones de As, en la actualidad difícilmente ocurren asesinatos con este elemento, pero incidentes siguen ocurriendo, como el del 2003 en donde hubo intoxicación por As en café servido en una reunión de una iglesia en Maine (Diaz et al., 2012, pp. 187-195).

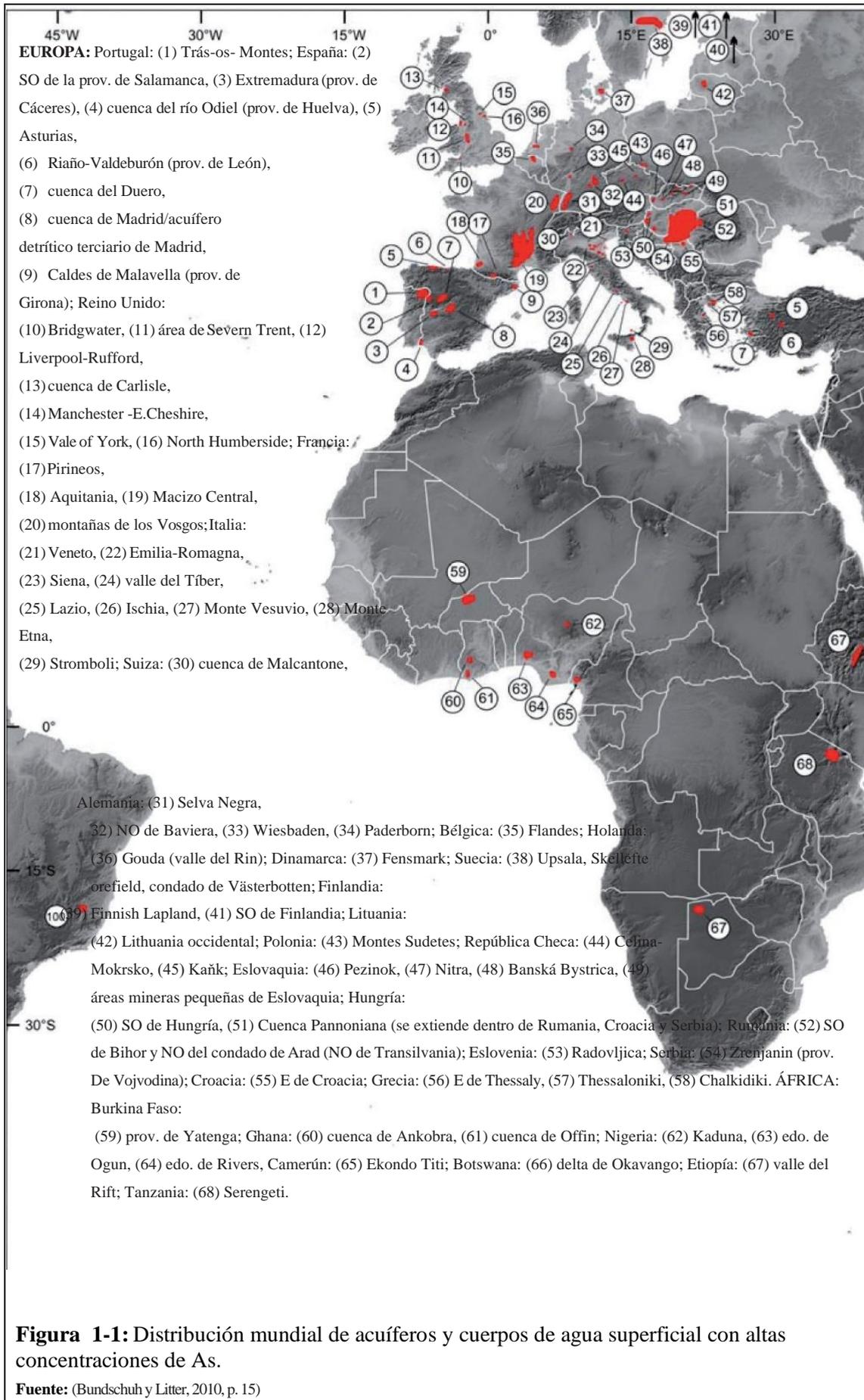
En el ámbito médico su uso se remonta hace más de 2400 años en la antigua Grecia y Roma. Hipócrates trataba úlceras con oropimente y realgal ( $As_2S_2$ ). También fue utilizado para tratar el cáncer, la peste negra, la malaria y para promover la sudoración. Los arseniuros y sales de

arsénico fueron los principios activos de antisépticos, antiespasmódicos, sedantes, entre otros. A finales del siglo 19 aún más de 20 compuestos que contenían As estaban en uso. El As ganó el apodo de “The Mule” debido a su confiabilidad en distintos tratamientos, su persistencia de uso y su capacidad tóxica. Aun cuando se encontró beneficioso el uso del As en diferentes estadios de enfermedades, sus efectos secundarios no estaban claros. Las primeras investigaciones que hacen referencia la relación entre el cáncer de piel y la exposición al arsénico inorgánico en las drogas, el agua potable o en el entorno natural fue desarrollada en 1973 por la Agencia Internacional para la investigación del cáncer (IARC). En 1979 fue clasificado como agente carcinógeno (Miller et al., 2002, p. 3894).

El arsénico es un semi-metal brillante gris metálico que contiene 73 neutrones y, 33 protones y electrones, por ello, su configuración electrónica es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p_x^1 4p_y^1 4p_z^1$ . Su estado suministra hasta 5 electrones de valencia que juegan un papel importante para realizar enlaces químicos y orbitales p vacíos para la ocupación de electrones. Tiene baja afinidad electrónica (pierde electrones fácilmente) lo que aumenta su carácter catiónico, desde el punto de vista químico esto no es importante, debido a que el enlace de As generalmente es covalente. Tiene la capacidad de unirse fácilmente a gran variedad de ligandos, de tal forma que influye en comportamiento químico. Aun cuando puede formar diversos compuestos se une comúnmente al oxígeno y al azufre en la naturaleza (O'Day, 2006, p. 77).

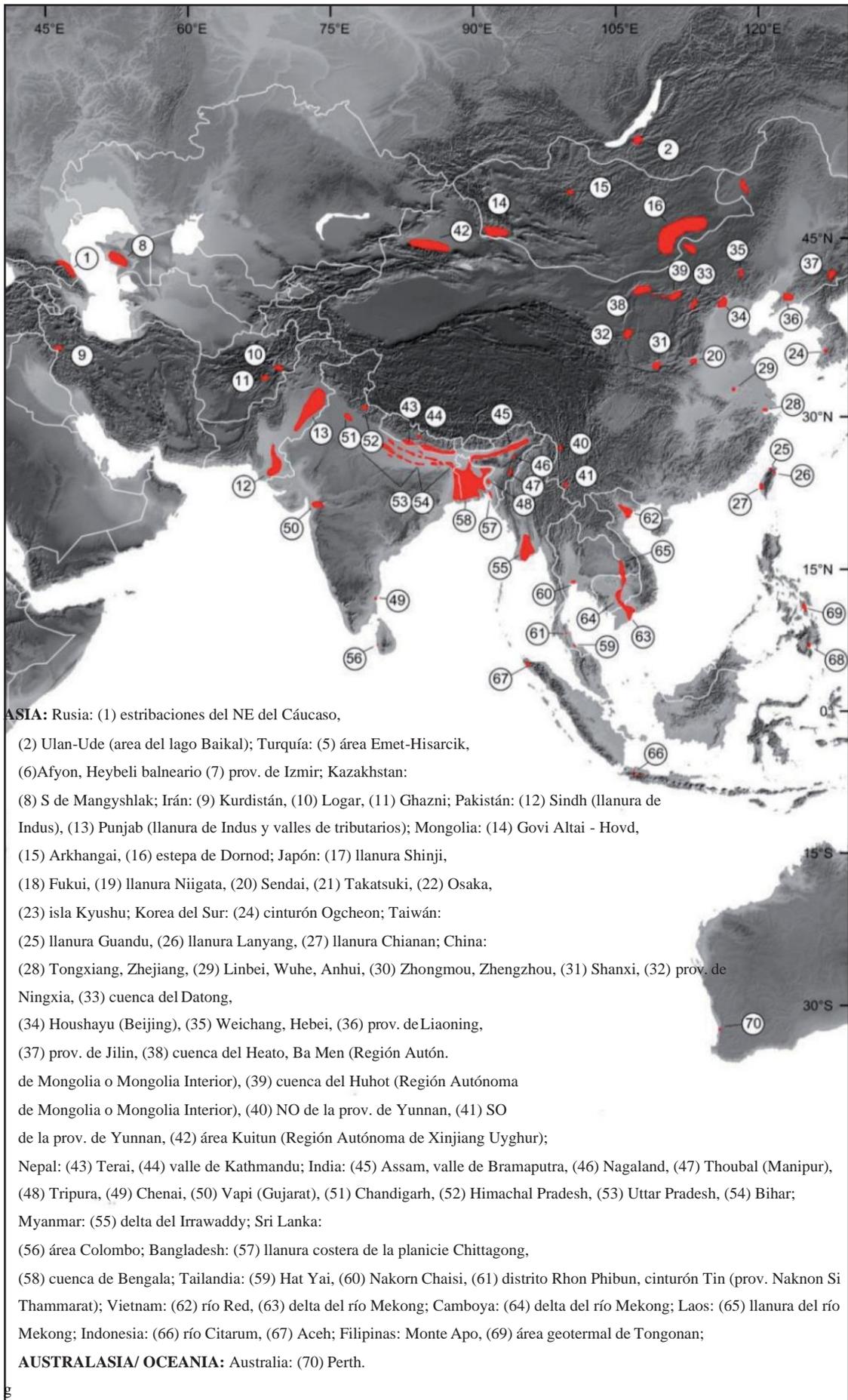
Existen más de 200 minerales que contienen este elemento, pero se produce principalmente en las rocas del Buntsandstein (Triásico) o el Rotliegend (Pérmico). Se libera naturalmente a través de las erupciones volcánicas y la erosión de rocas y suelo. Ocupa el puesto 47/88 de los elementos más abundantes en toda la corteza terrestre con una porción de 2 – 5 mg/kg en diferentes estados de oxidación: As (-III), As (0), As (III) y As (V). Los números de coordinación varían en el rango 3 ( $AsF_3$ ), 4 ( $As(CH_3)_4^+$ ), 5 ( $AsF_5$ ), y 6 ( $AsF_6^-$ ). Según su valencia o combinaciones presentará mayores riesgos para la salud humana, siendo el As (III) el más tóxico (Lillo, 2008, p. 2).

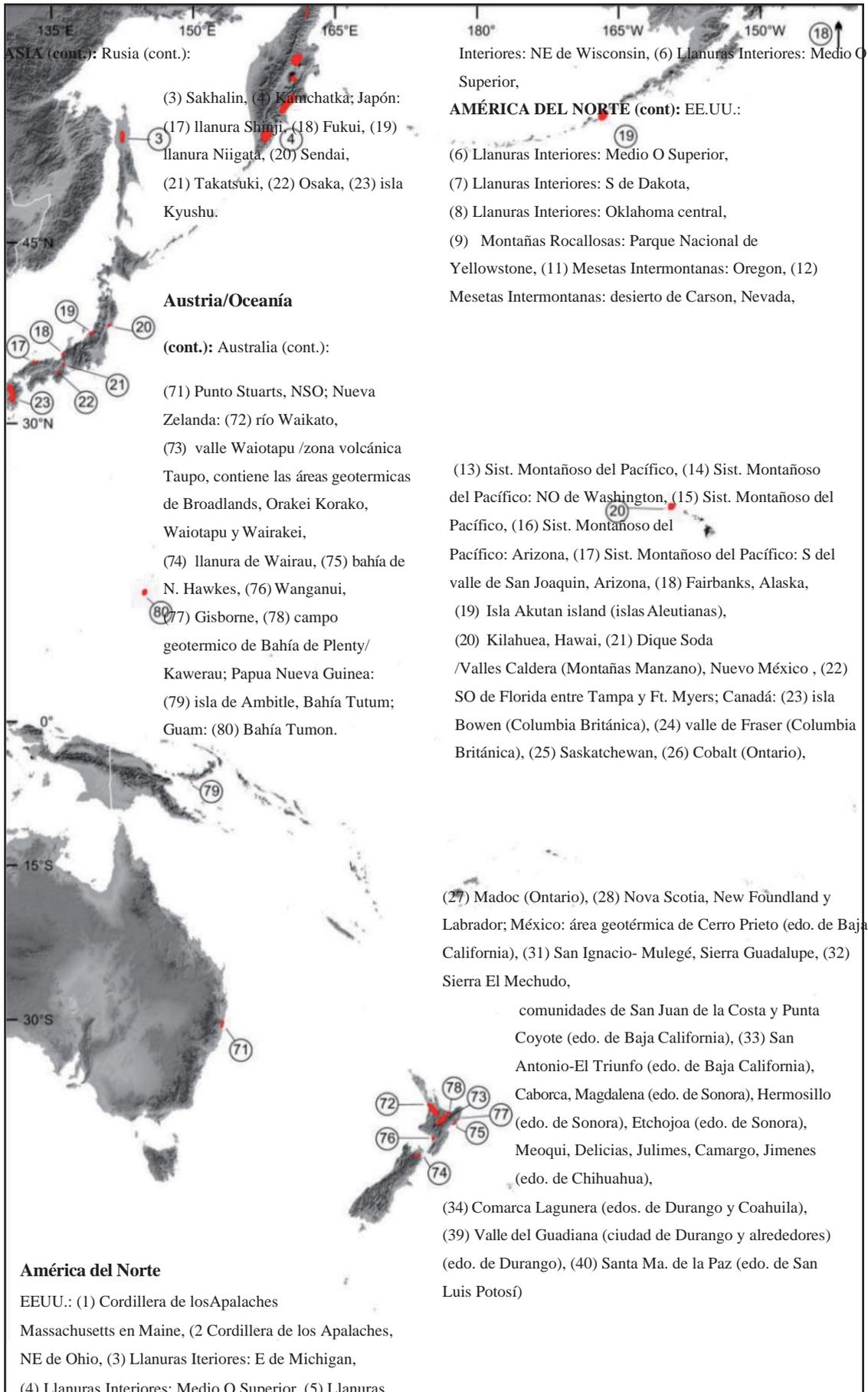
La contaminación por arsénico es debido a que es un semimetal estable, por ello, no se puede degradar por procesos biológicos o antropogénicos (Smedley y Kinniburgh, , 2002, p. 517-568). Además, el arsénico puede circular por el ambiente por largos periodos de tiempo para posterior integración por procesos biogeoquímicos en suelos, litologías hospedantes y aguas subterráneas. La **Figura 1** muestra lugares donde se ha reportado As en aguas subterráneas y superficiales alrededor del mundo.

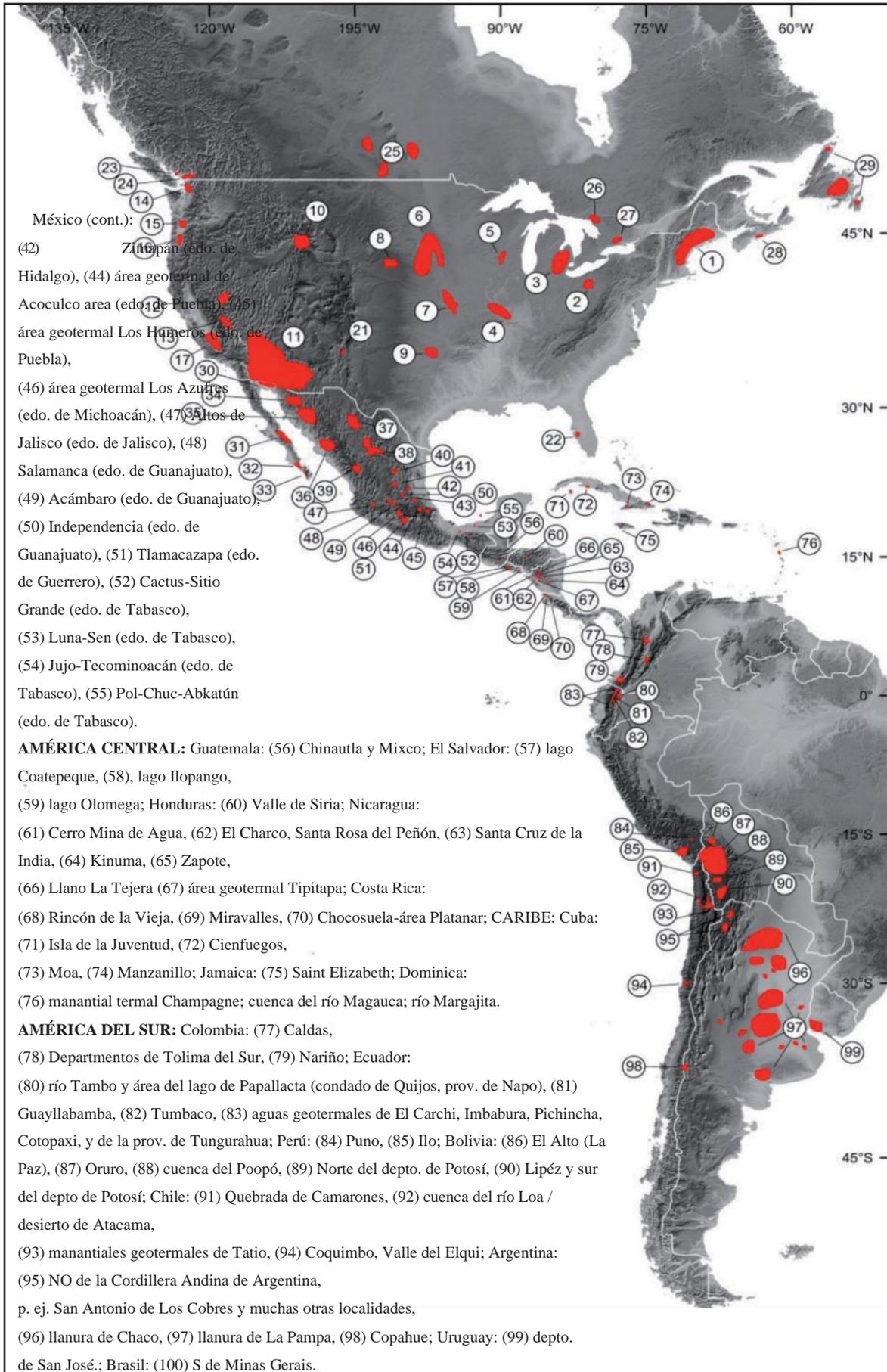


**Figura 1-1:** Distribución mundial de acuíferos y cuerpos de agua superficial con altas concentraciones de As.

**Fuente:** (Bundschuh y Litter, 2010, p. 15)







### 1.5.1.1. Especiación en ambientes acuosos.

El As en soluciones acuosas forma los oxo-aniones. En aguas naturales con un pH~4-10 persisten las especies neutras, tales como arsenito ( $H_3As^{3+}O_3$ ) para As (III) y arseniato ( $H_3As^{5+}O_4$ ) para As (V) (O'Day, 2006, p. 77). Se estima que, el As (V) existe en mayor proporción en aguas superficiales; en aguas subterráneas prevalecen el As (III) y As (V), ya que depende de las condiciones redox y de la actividad biológica; y finalmente en aguas marinas prevalece el As (V)(Lillo, 2008, p. 2).

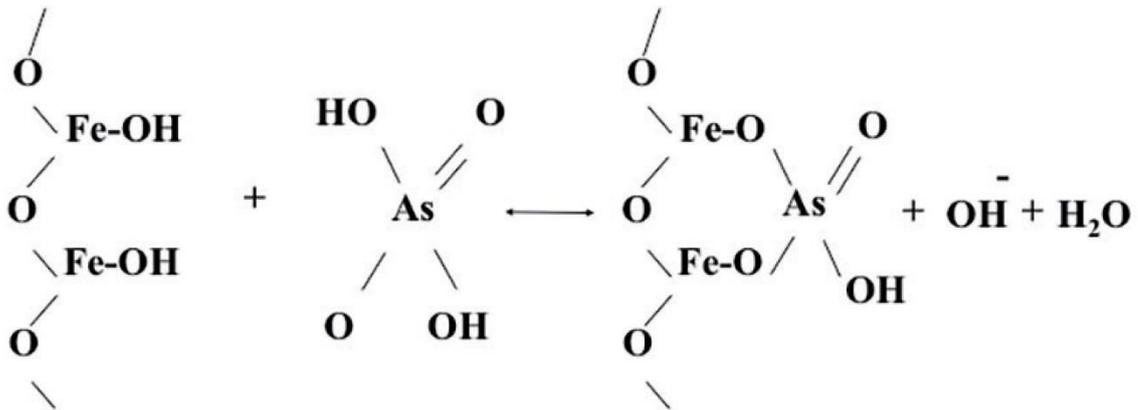
El comportamiento de adsorción y desorción del arsénico presente en aguas naturales (bajas concentraciones, micromolar a nanomolar), regula la concentración en aguas subterráneas y superficiales (O'Day, 2006, p. 77). Los oxo-aniones de As tienen gran afinidad de adsorción (dependiente del pH) por minerales de óxido de hierro (magnetita) e hidróxido de hierro (oxihidróxido, ferrihidrita y goetita). Óxidos de aluminio y magnesio también poseen afinidad con especies de As (O'Day, 2006, p. 78).

### 1.5.1.2. Mecanismos de adsorción

Se espera adsorción mayormente en la capa superficial de la nanopartícula de magnetita. De hecho, grupos *OH* completan la capa de coordinación de la superficie de los óxidos de fierros cuando entran en contacto con el agua y dependiendo del pH pueden unirse o liberarse provocando una carga superficial. La carga superficial y los grupos funcionales provén la capacidad para la adsorción. Los mecanismos para la adsorción de solutos por una superficie sólida son la complejación de la superficie de la esfera externa (adsorción no específica) y la complejación de la esfera interna (adsorción específica) (Stollenwerk, 2005, p. 73).

- La adsorción no específica utilizada la atracción electrostática entre la superficie cargada y el ion en solución con carga opuesta, este ion adsorbido permanece una distancia de la superficie mineral (Stollenwerk, 2005, p. 73).
- La adsorción específica implica la formación de un complejo coordinador con la superficie mineral. Los enlaces complejos de la esfera interna son más difíciles de romper que los enlaces complejos de la esfera externa y dan como resultado una mayor adsorción de iones. El arsénico se adsorbe mediante el intercambio de ligandos con OH y grupos funcionales de superficie, formando un complejo de esfera interna. Este tipo de adsorción requiere un ácido disociado de manera incompleta para proporcionar un protón a la complejación con el grupo OH de la superficie, formando y proporcionando un espacio para el anión (Stollenwerk, 2005, p. 73).

El mecanismo de Adsorción de los iones Arsénico en  $FeOH$  utilizado por Monárrez-Cordero es representado en la **Figura 2-1** y **Figura 3-1** (Monárrez-Cordero et al., 2016, pp. 103-112).



**Figura 2-1:** Mecanismo de adsorción de especie de As sobre  $FeOH$

Fuente: (Monárrez-Cordero et al., 2016, pp. 103-112)



**Figura 3-1:** Mecanismo de adsorción de especie de As sobre minerales de óxido de hierro, (a) para As (V), (b) y (c) para As (III)

Fuente:(Yoon et al., 2016, pp. 196-204)

### 1.5.2. El hierro

Es el sexto elemento natural más abundante del universo, producto de procesos de fisión nuclear dado en estrellas. Su número atómico es  $Z=23$ , es componente principal del núcleo junto con el níquel y otros elementos ligeros y pesados. Por su configuración electrónica  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^6 4s^2$  puede formar los cationes: Ferroso  $Fe^{2+}$  al perder dos electrones del orbital  $4s$ , Férrico  $Fe^{3+}$  al perder además un electrón del  $3d$ , y otras valencias que son posibles pero poco comunes (Lagroix, Banerjee y Jackson, 2016, p. 10).

### 1.5.2.1. Óxidos de hierro

Los óxidos de hierros contienen únicamente en su estructura Hierro ( $Fe$ ) y Óxígeno ( $O$ ) que pueden estar en sus estados catiónicos ya sean en estados divalentes, trivalentes o valencia mixta.

Los minerales de óxido de hierro conocidos de origen natural son: magnetita ( $Fe_3O_4$ ), hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ), maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) y wüstita ( $FeO$ ) (Lagroix, Banerjee y Jackson, 2016, pp. 11-12).

Los óxidos de hierro naturales a menudo son poco cristalinos de tamaños  $> 100 \text{ nm}$ , exhiben claramente la morfología típica de cristales ricos en defectos y además contienen impurezas (Schwertmann y Cornell, 2000, p. 14).

Por ello, existen métodos especializados de síntesis de óxidos de hierro que ayudan a disminuir su tamaño para mantenerlos en el orden de los nanómetros. El tipo de síntesis de las nanopartículas influye en las propiedades, tales como, la morfología de los cristales, el grado de cristalinidad, el área de superficie de las muestras y el contenido de agua. Los métodos más usados para síntesis son: Hidrólisis de soluciones ácidas de sales de  $Fe^{III}$ , transformación de ferrihidrita, hidrólisis oxidativa de sales de  $Fe^{II}$ , método de sol-gel, precipitación hidrotermal, descomposición de quelatos metálicos (Schwertmann y Cornell, 2000, p. 59).

### 1.5.2.2. La magnetita

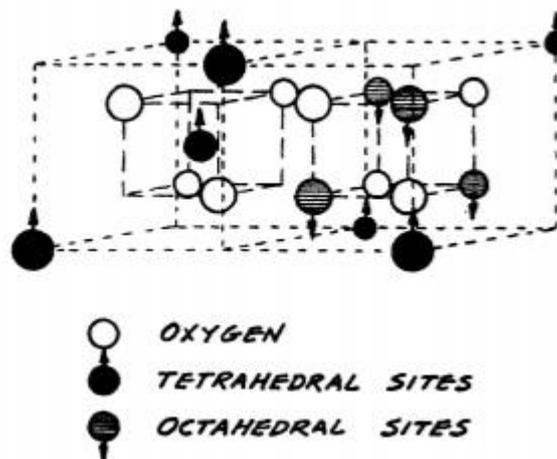
La magnetita se puede encontrar naturalmente en rocas, sin embargo, puede formarse en organismos mediante procesos biológicos ya que se han encontrado evidencias del mineral en bacterias magnetotáticas, abejas y palomas en los cuales se cree que tiene que ver su sentido de orientación, estas partículas de magnetita están en el rango de  $0.1 \text{ pm}$  (Schwertmann y Cornell, 2000, p. 17).

Las propiedades físicas y químicas dependen del tamaño, estructura y morfología. A escala nanométrica su gran área superficial permite la unión con ligandos deseados. La magnetita forma un cristal con una estructura cúbica centrada en las caras FCC de espinela inversa, con un grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . Contiene 2 espacios intersticios diferentes que los iones metálicos pueden ocupar: sitios tetraédricos ocupados por iones férricos ( $Fe^{+3}$ ) y sitios octaédricos contienen al azar partes iguales iones férricos y ferros (Shull, Wollan y Koehler, 1951, p. 915). La celda unitaria consta de 32 iones de oxígeno en una estructura cúbica centrada en la cara y un parámetro de celda de  $0.839 \text{ nm}$ ; 24 cationes de hierro en los que 16 son  $Fe^{3+}$  y 8  $Fe^{2+}$ , por ello, la celda unitaria de la magnetita tiene 56 átomos (Seabra, Pelegrino y Haddad, 2017, p. 15).

### 1.5.2.3. Propiedades magnéticas

Algunos materiales exhiben propiedades magnéticas y ello no solo es debido a la naturaleza del material, sino también el tamaño. En tamaños macroscópicos es ferromagnética.

El modelo de estructura magnética de Neel sugieren una estructura ferromagnética para este material. Los momentos magnéticos de los iones tetraédricos se acoplan antiferromagnéticamente a los de los iones octaédricos. El modelo Neel de acoplamiento antiferromagnético entre los iones tetraédricos y los iones octaédricos es adaptado a la estructura de espinela invertida como se muestra en la Figura 4-1. Los números cuánticos de espín para el ion de  $Fe^{3+}$  es  $5/2$  y para el ion de  $Fe^{2+}$  es 2 (Shull, Wollan y Koehler 1951). Pág. 915-916



**Figura 4-1:** Dirección de espín de la celda unitaria de  $Fe_3O_4$

Fuente: (Shull, Wollan y Koehler, 1951, pp. 912-921)

### 1.5.3. Teoría Funcional de la Densidad

Si estamos interesados en describir el comportamiento de una molécula o cristal, debemos centrarnos en la energía del estado base y, su variación como consecuencia de una acción o parámetro externo que altere el comportamiento molecular o cristalino. Para ello, es esencial diferenciar posición y momento de las partículas constituyentes del sistema; esto es, el núcleo y los electrones de los átomos de interés. La masa de cada neutrón y protón de los núcleos atómicos es aproximadamente 1800 veces mayor que la de los electrones, en otras palabras, la reacción de los electrones a estímulos externos, campos electrostáticos, o a cambios del entorno es

relativamente instantánea, lo que permite asumir a los núcleos como entes estáticos en términos comparativos a sus electrones circundantes. Esto principalmente reduce ecuaciones y su dificultad de resolución (Sholl y Steckel, 2010, p. 8). Esta aproximación de núcleo estáticos se conoce la aproximación de Born-Oppenheimer (Sholl y Steckel, 2010, p. 8).

Primero, se considera un sistema en que únicamente los electrones manifiestan movimiento dentro de un campo de un conjunto de núcleos, donde la configuración de energía más bajo se conoce como el estado fundamental de los electrones.

La ecuación de Schrödinger nos ayuda a obtener la energía del estado base de los electrones. Dicha energía es independiente del tiempo porque su función de onda es una función estacionaria que describe al sistema en el formalismo mecano-cuántico de Heisenberg cuya ecuación de movimiento se deduce como la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo indicada en la **Ecuación 1** bajo la aproximación Born-Oppenheimer (Sholl y Steckel, 2010, p. 9).

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad (1)$$

Donde,  $m$  es la masa del electrón,  $\psi$  es la función de onda electrónica en cada una de las coordenadas espaciales de cada uno de los  $N$  electrones  $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  y  $E$  es la energía del sistema de electrones. Esta energía se vuelve la energía del estado base si la configuración electrónica representada por  $\psi$  es la de menor energía posible. El primer término define la energía cinética de cada electrón, el segundo es la energía de interacción entre cada electrón y el conjunto de núcleos atómicos, y el tercero hace referencia a la energía de interacción entre los diferentes electrones (Sholl y Steckel, 2010, p. 9).

Resulta complicado resolver la ecuación de Schrödinger cuando el número de átomos es muy grande. Cada electrón del sistema de interés requiere de 3 grados de libertad ( $x, y, z$ ) para determinar su dinámica lo que implica que, si existen  $N$  electrones, la función de onda necesite de  $3N$  grados de libertad para ser completamente determinada. Una de las primeras aproximaciones es considerar que los electrones son independientes entre ellos. Lo que significa que para ciertas regiones del espacio en el que se resolverá la **Ecuación 1**, la interacción entre electrones puede ser despreciable en comparación a los otros términos. Esta aproximación permite que la **Ecuación 1** sea separable reduciendo la complejidad de cálculo. Esta aproximación tiene como solución la función de producto Hartree ( $\psi = \psi_1(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r}), \dots, \psi_N(\mathbf{r})$ ). Por el mismo motivo, se define la densidad de electrones en un punto particular del espacio como (Sholl y Steckel, 2010, p. 10):

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Donde,  $\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$  es la probabilidad que un electrón en el estado  $i$  se encuentre en una zona particular de las coordenadas  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ . El asterisco indica que es el complejo conjugado de  $\psi_i(\mathbf{r})$ . El factor 2 aparece por la naturaleza fermiónica de los electrones. Al poseer espín, el principio de exclusión de Pauli menciona que su función de onda puede estar ocupado por 2 electrones con diferentes espines (Sholl y Steckel, 2010, p. 10).

La densidad de electrones  $n(\mathbf{r})$  contiene mucha información física observable, como efecto de resolver la función de onda completa hasta la ecuación de Schrödinger. El notable interés por la densidad de electrones es que puede reducir un problema de múltiples cuerpos (muchas dimensiones) a uno de 3 dimensiones como se verá a continuación (Sholl y Steckel, 2010, p. 10).

La Teoría Funcional de la Densidad se basa en dos teoremas fundamentales probados por Kohn y Hohenberg. El primero menciona que “La energía  $E$  del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ ” es decir, hay un mapeo uno a uno de “uniquivalencia” entre la función de onda del estado fundamental y la densidad de electrones del estado fundamental, por lo que  $E$ , puede ser expresado como un funcional de la densidad de electrones  $E[n(\mathbf{r})]$ . Hay que recalcar que la densidad de electrones en el estado fundamental determina de manera única las propiedades de energía y la función de onda del estado fundamental (Sholl y Steckel, 2010, p. 11).

El segundo teorema en el que se basa DFT, menciona que “la densidad de electrones que minimiza la energía del funcional global es la densidad de electrones verdadera correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger”. Esto es relevante debido a que, si se conociera al funcional verdadero, entonces podríamos variar la densidad de electrones hasta que se minimice la energía, facilitando el proceso para encontrar la densidad de electrones verdadera y posterior ayudaría a conocer la energía fundamental (Sholl y Steckel, 2010, p. 11).

Estos dos teoremas de la DFT producen que la ecuación estacionaria de Schrödinger (**Ecuación 1**) devenga en una ecuación equivalente donde un solo electrón artificial representa a todo el sistema de  $N$  electrones. Esta ecuación es conocida como la ecuación de Kohn-Sham (KS, ecuación 3). La principal diferencia entra la ecuación KS y la ecuación completa de Schrödinger (**Ecuación 1**) es la ausencia de las sumatorias, esto se debe a la solución de la ecuación de KS son funciones de onda de “un” solo electrón en 3 coordenadas espaciales  $\psi_i(\mathbf{r})$ .

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3)$$

El lado izquierdo de ecuación KS tiene términos de energía cinética y 3 potenciales.  $V$  define la interacción entre electrones y núcleos atómicos (Sholl y Steckel, 2010, p. 12). El potencial Hartree  $V_H$  está definido por:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (4)$$

Este potencial describe la fuerza de Coulomb existente entre el electrón (inmerso en la ecuación de KS) y la densidad de electrones (definida por todos los electrones del sistema de interés). Debido a que el electrón utilizado en la ecuación KS también está inmerso en la densidad de electrones, este término debe incluir la auto interacción de dicho electrón.  $V_{XC}$  es un potencial de corrección que media el intercambio y correlación (XC) de los electrones debido a ser considerados partículas indistinguibles (no es posible etiquetar o diferenciar a los electrones). Está definido por la derivada funcional de la energía de correlación de intercambio (Sholl y Steckel, 2010, p. 12).

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (5)$$

Recapitulando todo, para resolver la ecuación de KS se necesita definir el potencial Hartree, para definir el potencial de Hartree es imprescindible conocer la densidad de electrones, pero, para precisar la densidad de electrones debemos conocer la función de onda de un electrón, sin embargo para ello primero debe resolverse la ecuación KS (Sholl y Steckel, 2010, p. 13). Para romper el bucle se debe seguir los siguientes pasos conocidos como solución de auto consistencia (self-consistence): Primero se debe comenzar definiendo una densidad de electrones de prueba  $n(\mathbf{r})$ , se usa un método interactivo. Luego se debe resolver la ecuación de KS para encontrar la función de onda de una partícula,  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Siguiendo, se debe calcular la densidad de electrones a partir de la función de onda de una sola partícula,  $n_{KS}(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$ , y finalmente se debe comparar  $n_{KS}(\mathbf{r})$  con  $n(\mathbf{r})$  para verificar si son iguales. Si son iguales entonces es la función de onda del estado fundamental y puede usarse para calcular la Energía total, caso contrario se debe definir nuevamente  $n(\mathbf{r})$  hasta encontrar la función de onda del estado fundamental.

Retomando, nuestro interés en la energía del estado fundamental de los electrones se debe a que ayuda a predecir las propiedades básicas de las moléculas, como ángulos, longitudes, energía de disociación de enlaces, entre otros. Modelos simples ayudados de parámetros tomados de experimento pueden ser la base para construir modelos empíricos que son precisos y útiles para predecir varias propiedades. El interés en los cálculos ab-initio o primeros principios ha crecido debido a que los sistemas de interés son grandes y complejos, esto tiende a inutilizar modelos simples debido a que son necesario muchos parámetros que finalmente va quitando libertad. Para realizar cálculos ab-initio los únicos datos experimentales utilizados son el núcleo y el número de electrones (Rappoport et al., 2008, p. 1).

La teoría funcional de la densidad de Kohn-Sham ayuda a reducir la exigencia proporcionada por la repulsión de coulomb entre electrones al resolver directamente a la ecuación de Schrödinger, con ello, reduce el tiempo de cálculo de un enfoque tradicional y permite resolver sistemas más grandes (varios cientos de átomos (Rappoport et al., 2008, p. 1)). Los cálculos DFT para sólidos están determinados por (Hafner, 2008, p. 2045): Las bases utilizadas para expandir las funciones propias de Kohn-Sham (ondas planas o funciones de base localizadas), la función XC elegida para la interacción electrón-electrón, el uso de potencial completo o pseudopotenciales para describir las interacciones entre el núcleo iónico y los electrones de valencia, método por el cual se obtiene los estados propios del Hamiltoniano de KS.

#### *1.5.3.1. Método de expansión de las funciones propias de Kohn-Sham*

El método de ondas planas o los métodos que utilizan bases localizadas (como los orbitales tipo gaussiano) expanden los orbitales de valencia, densidad de carga y potenciales.

VASP utiliza el método de ondas planas debido a que son útiles para: cambiar de una representación en el espacio real (potencial  $V$  tiene una representación diagonal) a otra en el espacio de momento (energía cinética  $T$  tiene una representación diagonal). Es casi prescindible el control de la convergencia de las bases, ya que es suficiente monitorear las energías totales en función de la energía de corte ( $ENCUT$ ), en otras palabras, la energía cinética más alta de una onda plana dentro del conjunto de bases elegido. Las fuerzas de Hellmann-Feynman (actúan sobre los átomos y las tensiones de la celda unitaria) se calculan fácilmente en términos del valor esperado del hamiltoniano con respecto a las coordenadas iónicas. Y por último ayuda a evitar errores de superposición de conjunto de bases (en bases locales deben vigilarse) (Hafner, 2008, p. 2046).

#### *1.5.3.2. Funcionales*

Los funcionales son aproximaciones realizadas para que el cálculo sea más rápido y menos costoso que una evaluación o solución directa. Hasta el momento no existe ningún funcional altamente preciso para todas las propiedades. La efectividad de un funcional depende altamente del sistema químico de interés, pero en principio, todos los funcionales pueden aplicarse a un sistema (Rappoport et al., 2008, p. 2).

La clasificación de los funcionales es representada en la escalera de aproximaciones de Jacob. Las capacitaciones de los funcionales van aumentando con respecto sube el escalón yendo desde

el más simple hasta el más complejo, dicho de otro modo, desde el que consume menos a más recursos computacionales (Rappoport et al., 2008, pp. 2-3).

1. Aproximación de Densidad Local (**LDA**) es el peldaño más bajo y simple, utilizada para construir la base de la ciencia de los materiales. La densidad de energía XC depende de la densidad de la nube de electrones.
2. Las Aproximaciones de Gradiente Generalizadas (**GGA**) utiliza la densidad y el gradiente en cada punto, esta información adicional hace que sea más preciso que LDA debido a que reduce el error de energía de disociación de enlace y mejora las barreras del estado de transición. Los GGA populares son PBE y BLYP.
3. Los **meta-GGA** aumentan la dependencia de la densidad de energía cinética de KS.
4. Los Funcionales Híbridos mezclan un intercambio exacto con un GGA y requieren la entrada de los orbitales KS ocupados. Imita los efectos de correlación estática y produce un intercambio no local, esto lo hace dependiente de la densidad de electrones y de la matriz de densidad.
5. Los Funcionales completamente no locales requieren la entrada de los orbitales KS ocupados y los orbitales ocupados. Son los más costosos computacionalmente.

En la búsqueda de nuevos potenciales, se ha creado bandos enfocados en la química cuántica y en la física de la materia condensada. Los químicos cuánticos reproducen correctamente las densidades atómicas de uno o dos electrones, introduciendo parámetros empíricos que hacen a las aproximaciones muy precisas, pero solo en sistemas similares (comienzan a fallar al aplicarlo en sistemas diferentes). B3LYP es uno de los funcionales más utilizado por químicos cuánticos, introduce 8 parámetros empírico, que lo hace altamente preciso para la mayoría de moléculas pequeñas (Hafner, 2008, p. 2045).

LDA y PBE son funcionales no empíricos, utilizan reglas generales de la mecánica cuántica y condiciones limitantes para obtener parámetros generales, que no siempre concuerdan a las propiedades moleculares conocidas o reproducen datos experimentales. Estos parámetros se escogen en base a derivaciones de otros métodos teóricos o para mantener la simplicidad de un método numérico. Los funcionales que tienen un número suficiente de restricciones pueden desempeñarse bien en múltiples tareas (Rappoport et al., 2008, p. 3).

En VASP, LDA utiliza una parametrización de la función de correlación de intercambio de Perdew y Zunger basada en simulaciones cuánticas de Monte-Carlo para gas de electrones homogéneos de Ceperley y Alder. Para sistemas con espín polarizado LDA se basa en la interpolación de espín propuesta por Barth y Hedin y por Vosko, Wills y Nusair. Es importante mencionar que LDA tiende a sobreestimar la fuerza de unión en los sólidos, tales como las

energías cohesivas, las brechas de energía en los semiconductores y aislantes, además que las constantes de red calculadas son demasiado pequeñas (Hafner, 2008, p. 2050).

Los GGA implementados en VASP son: PW91 (Perdew en 1991), PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), RPBE (PBE revisado por Hansen) y AM05 (Armiento y Mattson). GGA introduce una dependencia de la correlación de intercambio funcional en el gradiente local  $\nabla n(\vec{r})$  de la densidad electrónica

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r \varepsilon_x^{unif}(n(\vec{r})) F_{xc}(s(\vec{r})) \quad (6)$$

Donde,  $\varepsilon_x^{unif}$  es la energía de intercambio de una nube de electrones uniforme,  $s = |\nabla n| / (2k_F n)$  es el gradiente de densidad adimensional y  $F_{xc}$  es el llamado factor de mejora de intercambio que caracteriza la forma precisa de GGA) (Hafner, 2008, p. 2050).

### 1.5.3.3. Pseudopotenciales

Los pseudopotenciales describen la interacción ion-electrón. Su uso es indispensable para una convergencia razonable de una expansión de onda plana, pues quita el carácter nodal de los orbitales de valencia. Evitan la necesidad de una descripción explícita de los electrones centrales fuertemente unidos y químicamente inertes. La calidad de un pseudopotencial depende de que tan bien reproduce resultados de los cálculos precisos de todos los electrones, más no de que tan bien coincide con el experimento (Hafner, 2008, pp. 204-2047).

## CAPÍTULO II

### 2. MARCO METODOLÓGICO

El presente estudio se enmarca en la simulación numérica de ecuaciones diferenciales del formalismo DFT implementado en el paquete de simulación VASP que se ejecuta bajo permiso en el clúster computacional SPIEDIE del departamento Thomas J. Watson College of Engineering and Applied Science de la Universidad de Binghamton.

La primera etapa se enfoca en determinar condiciones en nuestras simulaciones que garanticen una reproducción fiable de las condiciones experimentales. Para aquello se determina dos aspectos importantes: los funcionales XC que permitan modular correctamente la interacción electrónica y las dimensiones de las celdas unitarias (celda aislante) que garanticen adecuado aislamiento induciendo un sistema termodinámicamente cerrado en DFT. De estos dos, la correcta dimensionalidad de la celda aislante es crucial para simular procesos de adsorción. Simular adsorción significa determinar el cambio de energía ( $E_{ad}$ ) de un sistema tripartito como producto del aumento del número de cuerpos a adsorber, **Ecuación 7**; es decir, demanda de calcular la diferencia energética del estado base en VASP entre tres ambientes de celda unitaria aislante dado un cierto número fijo de átomos de Arsénico: nanopartícula de magnetita aislada, nube de átomos de As aislada y ambos, tanto la nanopartícula de magnetita como la nube de Arsénico en aislamiento. Este esquema permite identificar el cambio de energías del estado base entre los tres ambientes como producto de la adsorción, **Ecuación 7**.

La segunda etapa corresponde a la optimización del número de átomos de arsénico que la nanopartícula de magnetita es capaz de adsorber. Para ello, la diferencia energética es calculada mientras el número de átomos de Arsénico ( $N_{As}$ ) varía gradualmente en el sistema tripartito. Se trabaja con un máximo de 21 átomos de As permitiendo así obtener una relación  $E_{ad}$  vs  $N_{As}$ . Ajustar dichas energías de adsorción a una ecuación que se denominó “Ecuación de Adsorción” determina la cantidad de arsénico adsorbido por cada nanopartícula de magnetita al encontrar los puntos óptimos de dicha curva.

Finalmente, la tercera fase hace referencia a la implementación de los resultados del paso previo deviniendo en la propuesta de un potencial filtro de As cuyo mecanismo de adsorción se base en atracción covalente As - NPs de magnetita (atracción mecano-cuántica simulada en VASP). Sabiendo el número óptimo de adsorción, las dimensiones de las NPs simuladas, y la densidad típica de NPs de magnetita en filtros experimentales, la extrapolación de datos permite proponer

un filtro con área transversal de adsorción óptima cuyo espesor se determina al cumplir los requerimientos mínimos de la OMS de As en agua.

## 2.1. Elección de la muestra.

Los vectores base de la celda unitaria de la magnetita tienen un tamaño de  $0.839\text{ nm}$  y contiene 56 átomos. El proyecto de investigación tiene interés en el estudio de una Nanopartícula de magnetita, por ello, los vectores deben estar en el orden de 1-100 nm. Su solución próxima es duplicar el tamaño de la celda unitaria al duplicar la diagonal de la matriz propia de la magnetita (el número de átomos también es aumentado). Como resultado tenemos una celda unitaria de  $34.13341\text{ \AA}$  y 448 átomos. Este sistema no es factible, debido a que es muy costoso computacionalmente.

Por recursos computacionales se utiliza como punto de partida una celda primitiva de magnetita con un total de 14 átomos (6 cationes de Fe y 8 iones de oxígeno), con vectores base y ángulos que se detallan en la **Tabla 1-2**.

**Tabla 1-2:** Parámetros de la celda primitiva aumentada

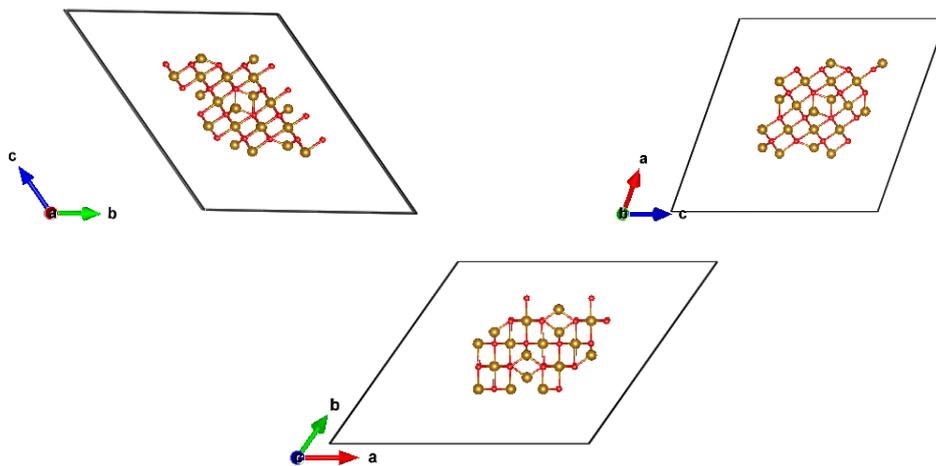
Parámetro	Celda primitiva	Celda primitiva aumentada
a ( $\text{\AA}$ )	6.03399	24.08361
b ( $\text{\AA}$ )	6.03399	24.08361
c ( $\text{\AA}$ )	6.03399	24.08361
$\alpha$ ( $^\circ$ )	120.1438	120.1438
$\beta$ ( $^\circ$ )	90.0000	90.0000
$\gamma$ ( $^\circ$ )	60.2875	60.2875

Realizado por: Pilicita, Victor. 2020

La celda primitiva aumentada corresponde a duplicar la matriz de rotación 2 veces, la primera permitiendo el aumento de nuevos átomos a nuestro sistema de interés y el otro sin modificar el número de átomos, así obtenemos una celda con 106 átomos (42 Fe y 64 O) **Figura 1-2**.

Los cálculos para la primera y segunda etapa se realizaron sin tener en cuenta el ambiente acuoso, esto debido a que, al contacto con el agua, los aniones de oxígeno superficiales de las NPs de magnetita (Óxido de Hierro) forman puentes de hidrógeno con un H del agua. Así mismo el As (III) y el As (V) en el agua están formando los compuestos arsenito y arseniato respectivamente. Como se observa en la **Figura 2-1** y **Figura 3-1** la adsorción ocurre por enlaces covalentes entre el O y las especies de As. Por ende, los cationes de H enlazados a los O superficiales y los grupos

OH y O de las especies de As en el agua influyen en la adsorción, pero no son esenciales, son únicamente intermedios de reacción. Dicho eso, para reducir costos computacionales es factible utilizar únicamente la nanopartícula de magnetita y un átomo de As, evitando así, el aumento de átomos dentro del sistema. Sin embargo, el efecto acuoso se incluye mediante un factor que reduce el número óptimo de adsorción aquí calculado que se construye con As desnudos (sin  $H_2O$ ). Este factor está relacionado con la fracción de orbitales de valencia disponibles al comparar los enlaces de un átomo de arsénico vestido (con moléculas de agua) versus un átomo de arsénico desnudo (sin moléculas de agua).



**Figura 1-2:** Celda primitiva de magnetita aumentada, vista desde los 3 vectores bases.

**Realizado por:** Pilicita, Victor. 2020

### 2.1.1. Construcción de modelos moleculares

Para la construcción de los sistemas de interés se utilizó el software de modelamiento molecular VESTA (interfaz gráfica que permite construir estructuras moleculares) (Momma y Izumi, 2011, p. 1272). A la celda primitiva aumentada se le agregó manualmente los átomos de As y se almacenó en los archivos input (POSCAR) de VASP para mediante relajación geométrica encontrar la energía base ( $E$ ) de los tres ambientes.

### 2.1.2. Detalles computacionales

Los cálculos se desarrollaron en VAPS con un conjunto de ondas planas (PW). Para todos los cálculos se utilizaron las etiquetas (TAGS) detalladas en la **Tabla 2-2**.

**Tabla 2-2:** Los TAGS utilizados en las simulaciones ab-initio

## Configuración General

PREC = Accurate	Selecciona la “precisión” general de cálculo en preciso.
ENCUT	Es la energía de corte para la base de ondas planas.
ISTART = 0	Determina que el cálculo se desarrollará desde cero (sin archivo WAVECAR que precisa si existe un conjunto de ondas planas inicial).
ICHARG = 2	Dicta que la densidad de carga atómica inicial sea desde el archivo POSCAR

## Relajación Iónica

ISIF = 2	Mueve las posiciones de los átomos para que realice enlaces moleculares
IBRION = 2	Usa un algoritmo de gradiente conjugado para relajar los iones en su estado base instantáneo
NSW = 40	Es el máximo de pasos iónicos en toda la simulación Ab-initio.
EDIFF = 1.0E-05	La diferencia de energía del estado base entre un paso electrónico y otro.
EDIFFG = -1.0E-04	La relajación se detendrá si todas las fuerzas son menores que $ -10E-04 $
ISMEAR = 0	Usa el método Methfessel-Paxton de orden N para configurar las ocupaciones parciales para cada orbita.
SIGMA = 0.01	Diferencia de 0.01 eV saltos de los pasos electrónicos.

## Relajación Electrónica (SCF)

LREAL = False	La proyección realizada en espacio recíproco
LWAVE = True	Crea (final de la simulación) el archivo WAVECAR donde se almacena las funciones de onda.
LCHARG = True	Guarda las densidades de carga en los archivos CHGCAR y CHG.
LVTOT = False	El potencial local total no se escribirá en el archivo LOCPOT.

## Paralelización

NPAR	Número de bandas que se tratan en paralelo.
NBANDS	Número real de bandas en el cálculo.
NCORE	Número de núcleos de cómputo que funcionan en un orbital individual

Realizado por: Pilicita, Victor. 2020

### 2.1.3. Optimización de parámetros

Las primeras simulaciones se realizan para escoger el funcional y optimizar los parámetros de los archivos input. Dichos parámetros para optimizar son:

- POTCAR: Es el archivo que contiene el funcional y pseudopotencial para cada tipo de átomo utilizado en el cálculo. Los POTCAR de interés son:

- PBE
- LDA
- Kpoint: Se usa para especificar los vectores Bloch (puntos k) que se usarán para muestrear la zona de Brillouin en su cálculo y utilizada como rejillas regulares generalizadas. Tiene cierta dependencia con los errores en el cálculo. A fin de reducir los costes computacionales se considerarán:
  - KPoint 1
  - KPoint 2
  - KPoint 3
  - KPoint 4
  - KPoint 6
- ENCUT.

La estimación de adsorción del arsénico a la magnetita se hace siguiendo la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E_{NPs+As} - E_{NPs} - E_{As} \quad (7)$$

Donde  $E_{NPs+As}$  representa la energía de nuestro sistema después de la relajación geométrica. Fue necesario dividir el sistema en NPs y As, y realizar la relajación geométrica para realizar el cálculo de la energía de adsorción. Existe adsorción de As sobre magnetita cuando  $E_{ads}$  es negativa, caso contrario existe procesos en los que átomos de *Fe* se unen con en *As* formando nuevos compuestos.

Se considera como parámetro óptimo al sistema con menor energía, debido a que corresponde a la energía más estable del sistema. Para graficar y realizar le proceso de ajuste de los resultados, se utilizó el programa Gnuplot.

## 2.2. Cálculo de saturación de Magnetita

Se añade uno a uno manualmente en el software VESTA los átomos de As a la magnetita (distancia de 2 – 3 Å), creando así un nuevo archivo POSCAR. Es importante mencionar que existen *n* formas de añadir los átomos de As, aquí se utiliza una sola forma. Se utilizan los parámetros previamente calculados (POTCAR, Kpoint y ENCUT). El protocolo para la elección de NCORE, NPAR y NBAND se representa en la **Ecuación 8** y la **Ecuación 9**.

$$NBands = \sum_{i=1}^3 [(zval + 3) * \#átomos] \quad (8)$$

$$NCore = \frac{NBands}{4} < - > \frac{NCore}{NPar} = \sqrt{NCore} : NPar \cap N \quad (9)$$

Donde,  $z_{val}$  es el número de electrones de valencia,  $\#átomos$  son los números de átomos del Fe, O y As. NCORE, NPAR y NBAND son parámetros propios para el Software VASP, hacen referencia al número de bandas utilizado en cada núcleo y la paralelización del Clúster Spiedie.

Todo este proceso se desarrolla hasta que  $E_{ads}$  de la **Ecuación 6** resulta positiva o exista un crecimiento rápido de la energía.

### **2.3. Área transversal del filtro**

Se realiza un análisis deductivo de la capacidad de adsorción en ambientes acuosos de la nanopartícula de magnetita. Además, con parámetros experimentales para filtros de magnetita en celulosa desarrollado por Nagarajan y Venkatanarasimhan (Nagarajan y Venkatanarasimhan, 2019) se presenta la geometría idónea para un filtro de As disuelto en agua. Para complementar, se introduce un análisis diferencial de la adsorción de As para un área transversal dada del filtro. Este análisis permite determina la anchura deseada, completando así la propuesta del diseño del mencionado filtro.

## CAPITULO III

### 3. Marco de Resultados

En este capítulo se dan a conocer los resultados y análisis de la investigación obtenidas mediante cálculos ab initio en el marco DFT ejecutados con VASP. En primer lugar, se presentan los parámetros optimizados para ejecutar en VASP. Luego se presenta los resultados de la ejecución en VASP y se obtiene el número de As adsorbido por la nanopartícula de magnetita; y en último caso se propone el diseño y las dimensiones de un eventual filtro de As utilizando los resultados óptimos de adsorción de una nanopartícula de magnetita.

#### 3.1. Optimización de parámetros en VASP

##### 3.1.1. POTCAR

Para escoger el funcional a utilizar (LDA o PBE) se realizó dos simulaciones, una con LDA y otra con PBE. Nuestros sistemas cristal de magnetita con los parámetros detallados la **Tabla 3-1** y un ENCUT correspondiente a la energía máximo de los átomos del sistema, perteneciente al átomo de Oxígeno ENCUT=400.

Las dos simulaciones correspondientes a los funcionales PBE y LDA se mandaron a ejecutar simultáneamente. Para el funcional LDA se detuvo la ejecución debido a que computacionalmente resultó ser más costos que su contraparte PBE, por ende, el funcional utilizado para todos los relajamientos geométricos se realizarán con PBE. Hay que recalcar que en el Capítulo I se menciona la afinidad de PBE con los minerales de óxido de hierro y en especial con la magnetita.

##### 3.1.2. KPOINTS

La **Tabla 1-3** detalla los valores obtenidos en la optimización de los puntos k “Kpoints” o el mallado en el espacio recíproco para la celda unitaria de la magnetita.

**Tabla 1-3:** Optimización de KPOINTS

KPOINTS	Energía estado Base Magnetita
1	-3,5196041E+02
2	-3,5198277E+02
3	-3,5197953E+02
4	-3,5198501E+02
5	-3,5197777E+02
6	-3,5198329E+02

**Realizado por:** Pilicita, Victor. 2020.

El KPOINT 4 resulta tener la menor energía del estado fundamental y sería utilizado en un sistema donde no se han alterado las dimensiones del cristal de interés. Al duplicar el tamaño de cristal se debe reducir a la mitad el mallado debido a que la exactitud del cálculo se presenta por la cantidad de átomos. En el presente trabajo se duplicó dos veces los vectores base del cristal, por ello, se utiliza el KPOIN 1 como el archivo optimizado para las simulaciones.

### 3.1.3. *ENCUT*

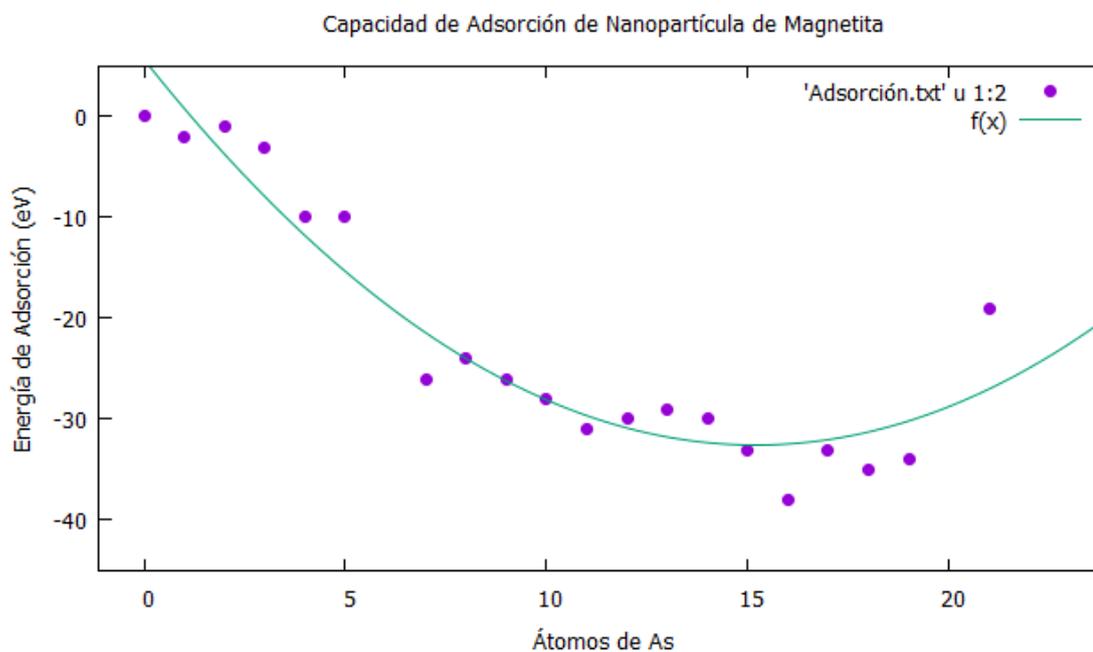
Para evitar hacer una optimización de la energía de corte, el manual de VAPS (Kresse y Marsman, , 2018, p. 233) recomienda que con archivos KPOINTS 1, ENCUT debe ser igual a:

$$ENCUT = E_{max} + E_{max} * 30\% \quad (10)$$

Por ello, la energía de corte utilizada en todas las simulaciones es  $ENCUT = 520$  eV.

### 3.2. Saturación de As sobre magnetita.

En el apartado 2.2 se detalló la metodología utilizada, y, se establecieron los parámetros operacionales involucrados en la determinación de la adsorción de la nanopartícula de Magnetita. Además, se utilizaron los parámetros optimizados en los resultados anteriores. Los cálculos mecano-cuánticos para cada ambiente se puede observar en el **Anexo A**.



**Gráfica 1-3:** Energía de adsorción del As sobre la magnetita

**Realizado por:** Pilicita Victor, 2020

Con dichos datos se construyó una función que describa la energía de adsorción en función de cuantos átomos de As se le agregue al sistema y se la denominó “Función de Adsorción” que nace de aproximar la función desconocida mediando una expansión de Taylor en las cercanías del valor óptimo de adsorción. Debido a que se quiere proponer una función no encontrada en literatura se hizo uso de la prueba de bondad de ajuste “Chi Cuadrado” para verificar si la función construida a partir de los cálculos mecano-cuánticos representa razonablemente los datos que se esperaba encontrar. La prueba se desarrolló para funciones de orden 1 a 6 con un nivel de confianza del 95%. Así, la prueba falló para una función de primer orden, que era lo esperado. Para las funciones de orden 2 a 6 no existe evidencia estadística que permita concluir que dichas funciones no representan el fenómeno de Adsorción. Sin embargo, se busca generar una función de adsorción lo más simple posible, por ello, se hace uso de la función de orden 2 detallada en la **Ecuación 11**. Esta ecuación se estimó con 17 grados de libertad, su valor chi-cuadrado es 15.560 y su valor de referencia es 27.58, lo que significa que el error está sobreestimando, a pesar de eso, es estadísticamente confiable. Es importante mencionar que Gnuplot estima errores de datos de ajuste considerando que siguen una distribución normal.

$$f(x) = -32.55111 + 0.165455(x - 15.1976)^2 \quad (11)$$

Conocida la función de la energía de adsorción se puede identificar el punto mínimo como 15.197 eV, el cual es de profundo interés dentro de este trabajo, debido a que describe la mayor probabilidad de adsorción debido a que el sistema es más estable, dicho de otro modo, es la mayor

capacidad de adsorción de la nanopartícula (sistema cerrado). Las energías de adsorción en los sistemas con más de 15 átomos de As representan la probabilidad de ser adsorbidas, siempre y cuando se añada energía al sistema, es decir se convierta en un sistema abierto.

En el presente trabajo, para introducir el ambiente acuoso se tiene en cuenta que 15 es la cantidad máxima de átomos de As que pueden ser adsorbidos por una nanopartícula y las **Figura 2-1** y **Figura 3-1** donde se muestra los mecanismos de adsorción de las especies de As de interés (As (III) y As (V)) por familias de óxido de hierro. Por ello, se propone un factor que influya en la creación de enlaces covalentes entre las especies de As y los O externos de la nanopartícula de magnetita. Este factor (*Fac*) de la **Ecuación 12** se relaciona con la cantidad de enlaces predispuesto para la adsorción del As. Para el As (V) (arseniato en ambiente acuoso), únicamente 2 enlaces participan en la adsorción, los otros 3/5 están formando enlaces por la presencia del ambiente acuoso, del mismo modo, para el As (III) (arsenito en su forma acuosa) solo 1 enlace es el llamado a realizar la adsorción, los otros 2/3 participan en otros enlaces dentro del medio acuoso. En el Capítulo I se mencionó que en aguas subterráneas la cantidad de As (III) y As (V) se encontraban en proporciones iguales, entonces el factor influyente del agua sobre la adsorción del As sobre la magnetita es:

$$Fac = 0.5 \frac{2}{5} + 0.5 \frac{1}{3} = \frac{11}{30} \quad (12)$$

Utilizando el factor descrito anteriormente, según cálculos mecano-cuánticos la nanopartícula estudiada tiene la capacidad óptima de adsorción en un ambiente acuoso de aproximadamente 5 átomos de especies de arsénico.

### 3.3. Área transversal del filtro

En el artículo “Magnetite microparticles decorated cellulose sponge as an efficacious filter for improved arsenic (V) removal”, (Nagarajan y Venkatanarasimhan, 2019) sintetizaron un adsorbente de bajo costo, ecológico y fácilmente recuperable para mejorar la eliminación de iones tóxicos de As (V) del agua. Ellos reportaron que la capacidad máxima de adsorción del adsorbente era sustancialmente más alta que informes anteriores de octubre del 2019. Este aumento en la capacidad máxima de adsorción lo atribuyeron al aumento de la superficie por utilizar una esponja de celulosa plana de 0.5x0.5 mm. El peso total de la esponja es de 0.018 g de magnetita-celulosa, donde solo el 19.04 % pertenece a las micropartículas de magnetita.

Este reciente estudio lleva a pensar que usar un material igual o similar (esponja de celulosa) es la mejor opción para crear un filtro de bajo costo, ecológico y eficiente para la eliminación de

iones tóxicos de As (III) y As (V) del agua. El área transversal del filtro que se propone en este trabajo considera la misma densidad de reportada experimentalmente del material adsorbato (magnetita), es decir una densidad de superficie de  $1.37 \times 10^{-2} \text{ g/mm}^2$  de NPs de magnetita o aproximadamente  $6.126 \times 10^{17}$  NPs de magnetita ( $3.368 \text{ kg/mol}$ , NP con 42 Fe y 64 O) en una esponja de celulosa de  $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ . Debido a que no se tiene una medida exacta del espesor de la esponja utilizada por Narajan y Venkatanarasimhan se denota al grosor de la celulosa como  $Gr$ , para obtener una densidad volumétrica de  $2.450 \times 10^{18} \frac{\text{NPs de Magnetita}}{\text{mm}^2 * Gr}$ .

Esta densidad de nanopartículas, según cálculos mecano-cuánticos ( $5 \text{ As/Np}$ ) puede adsorber en un medio acuoso a  $3.063 \times 10^{18}$  átomos de especies de As. Al analizar únicamente el área superficial, se estima que solo una mitad (una cara) de las NPs estará expuesta al ambiente acuoso, la otra cara es utilizada para unirse a las fibras de celulosa. Teniendo en cuenta lo anterior, el presente modelo de filtro tiene la capacidad de adsorber  $1.532 \times 10^{17}$  átomos de especies de As, punto en donde es óptima la eliminación de As debido a que la función de adsorción tiene el punto mínimo, es decir, la adsorción del As por parte de las NPs de magnetita es máxima.

Por este punto, se debe tener en cuenta que la geometría del filtro no juega un papel importante en la capacidad de adsorción del As, esto es únicamente dependiente de la densidad volumétrica de NPs de magnetita y su capacidad de adsorción inherentes a procesos de enlaces mecano-cuánticos. En donde es sumamente importante la geometría del filtro es en la aplicabilidad del mismo. Por ejemplo, el lugar donde permanecerá para que el flujo de agua contaminada lo atraviese. Por tal razón en nuestro caso queremos aplicar el proceso de filtrado al sistema de distribución de agua potable de la parroquia de Toacaso. La tubería en este sistema tiene un radio interno promedio de  $r = 8.3 \text{ mm}$  lo que conduce a obtener un área transversal de  $216.423 \text{ mm}^2$  correspondiente a la tubería de agua ocupada en construcciones de hogares.

Por otro lado, la OMS menciona que “Cada persona necesita al día entre 20 y 50 litros de agua sin contaminantes químicos ni microbianos, para beber y para la higiene”. Los habitantes de la parroquia Toacaso consumen agua del fluyente Rasayacu en la parroquia de Toacaso que tiene una concentración de  $0.02 \text{ mg/L}$  de As. Por ello, el filtro para un habitante de Toacaso que consuma 1500 litros de agua al mes debe ser capaz de eliminar al menos  $1.205 \times 10^{20}$  átomos de As cumpliendo con la política establecida para concentración de As en agua sugerida por la OMS  $0.01 \text{ mg/L}$ . Esta cantidad debe ser adsorbida fácilmente por un filtro de NPs de magnetita-celulosa de un área transversal de  $216.423 \text{ mm}^2$  y profundidad  $L$  que es dependiente del proceso de adsorción que se describe a continuación.

Teniendo en cuenta todos los datos descritos anteriormente se propone dos ecuaciones diferenciales que describa la adsorción del As por parte de un área transversal infinitesimal del

mencionado filtro. La profundidad  $L$  del filtro se estima al cumplir con la recomendación de la concentración en agua de la OMS.

$$\frac{dAd(x)}{dx} = -\mu_1 \quad (13)$$

La primera ecuación es representada por la **Ecuación 13**, donde,  $Ad(x)$  mide la cantidad de átomos de especies de As en el medio acuoso en función de la penetrabilidad del As en el filtro.  $\mu_1 = \frac{5}{2} \rho_v A_{tr}$  es el factor construido a partir de la densidad volumétrica ( $\rho_v$ ) es decir, la cantidad de absorción de NPs de magnetita dentro del volumen de celulosa medido experimentalmente por Nagarajan y Venkatanarasimhan, el área transversal  $A_{tr}$  utilizada para modelar el filtro y  $\frac{5}{2}$  que representa la capacidad de adsorción de As por las NPs de magnetita obtenida por los cálculos mecano-cuánticos. En el presente trabajo dicho valor es  $\mu_1 = 1.326 \times 10^{21} Gr^{-1}$ .

Esta función menciona que lo único que influye en la adsorción de un área infinitesimal de anchura  $x$  a  $x + dx$  es la capacidad de adsorción de las NPs, es decir se necesita un solo valor para que las NPs adsorban As, en el flujo de átomos justo después de pasar la mencionada área transversal y disminuya así disminuya su cantidad, además, dicho signo negativo de la ecuación diferencial denota la naturaleza de la adsorción, quitar Energía al sistema.

La solución (**Ecuación 14**) a la ecuación diferencial descrita anteriormente es una función que tiene un comportamiento lineal descendente con interpretación física hasta que  $Ad(0) = \mu_1 x$  que denotaría que no existe adsorción (filtro saturado por As o el punto estudiado es  $x = 0$ ). Resolviendo para reducir la concentración inicial, la longitud del filtro necesita ser  $L = 0.09 Gr$  para un mes de consumo, lo que quiere decir si queremos un filtro funcional para un año la anchura debe ser  $L = 1.08 Gr$ .

$$Ad(x) = Ad(0) - \mu_1 x \quad (14)$$

La otra ecuación diferencial (**Ecuación 15**) hace referencia a que el único factor que influye en la capacidad de adsorción de un área infinitesimal de anchura  $x$  a  $x + dx$  es la cantidad de partículas a ser adsorbidas  $Ad(x)$  justo antes del pasar a través del área y que tan alto es el factor de adsorción  $\mu$  de esa misma región. La multiplicación proviene del hecho que se necesita de los dos términos para que la materia a ser adsorbida en el flujo de partículas justo después de pasar la mencionada área transversal disminuya su valor, lo que implica el signo negativo de la ecuación diferencial.

$$\frac{dAd(x)}{dx} = -\mu_2 Ad(x) \quad (15)$$

$\mu_2 = \frac{5 \rho_v A_{tr}}{2 Ad(0)} = \frac{1.326 \times 10^{21}}{Ad(0)} Gr^{-1}$  es altamente dependiente de la cantidad de As inicial  $Ad(0)$  lo que provoca que la solución (**Ecuación 16**) sea una función que tiene un comportamiento exponencial descendente. Con esta solución la profundidad del filtro debe ser  $0.126 Gr$  para un mes de consumo, para un filtro que funcione un año la longitud del filtro será  $1.513 Gr$ . Este tipo de funciones describen mayormente fenómenos naturales ya estudiados, pero ese vago motivo no puede descartar la **Ecuación 14**, esto puede hacerse únicamente realizando medidas experimentales.

$$Ad(x) = Ad(0)e^{-\mu_2 x} \quad (16)$$

## CONCLUSIONES

- Los cálculos mecano-cuánticos se llevaron a cabo en el paquete VASP con la aplicación de DFT, con lo cual se logró determinar que la sensibilidad a nivel de la Aproximación de Gradiente Generalizado (PBE) refleja mejores resultados que la Aproximación de Densidad Local (LDA). Las propiedades estructurales presentadas en la nanopartícula de magnetita comprenden una celda primitiva de  $2.408 \text{ nm}$  para cada vector base con una nanopartícula de tamaño aproximado de  $1.375 \text{ nm}$ . Con estos parámetros se hizo la optimización de la malla de puntos K y la energía de corte  $\text{ENCUT}=540 \text{ eV}$ .
- La aplicación de DFT para estudiar la energía de adsorción del As sobre la nanopartícula, permitió encontrar una función que describe la adsorción en el sistema nanopartícula-As. A partir de ello se pudo identificar el punto de mayor adsorción, siendo 15 el número de átomos de As que la nanopartícula de magnetita adsorbe eficientemente. Para introducir el ambiente acuoso se propuso un factor que hace referencia a la relación entre el número de enlaces participativos entre el arseniato y arsenito con la magnetita para que se produzca la adsorción. Con dicho factor se da a conocer que la nanopartícula tiene la capacidad máxima de adsorción de 5 átomos de As en un ambiente acuoso.
- Se propone dos ecuaciones diferenciales  $\frac{dAd(x)}{dx} = -\mu_1$  y  $\frac{dAd(x)}{dx} = -\mu_2 Ad(x)$  que describen eficientemente la adsorción del As en medio acuoso por un filtro de NPs de magnetita-celulosa. La primera ecuación considera una adsorción lineal diferencial, mientras la segunda considera una adsorción geométrica diferencial.
- Con las ecuaciones diferenciales planteadas, es posible determinar las dimensiones de un filtro ecológico de celulosa con geometría cilíndrica de área transversal  $216.424 \text{ mm}^2$  y un espesor  $1.08 \text{ Gr}$  para el modelo lineal y  $1.513 \text{ Gr}$  para el modelo geométrico. Para dicho proceso se estima que el filtro tiene una densidad de  $2.450 \times 10^{18}$  NPs de magnetita /  $\text{mm}^2 \text{ Gr}$ , la cual proviene de un proceso de optimización de la energía de adsorción. Dicho filtro es altamente eficiente para reducir la concentración de As en agua; en el caso del río Rasayacu se reduciría de  $0.02 \text{ mg/L}$  a  $0.01 \text{ mg/L}$  de As en  $18000 \text{ L}$  que aproximadamente consume una persona al año.

## RECOMENDACIONES

- Los modelos matemáticos propuestos en este trabajo deben ser corroborados o descartados experimentalmente.
- Es posible que la capacidad máxima de adsorción se vea afectada por propiedades magnéticas descartadas en las simulaciones de este trabajo, por ello, una natural recomendación es extender el proyecto actual para incluir efectos magnéticos en simulaciones.
- En este trabajo se asume que hay una instantánea adsorción del As por parte de las NPs de magnetita sin embargo el flujo del agua podría inducir un efecto reductor de la adsorción impactando el  $\mu$  de ambos modelos teóricos. Estudiar dichos efectos sería parte de un proyecto donde se incluyan los efectos de la dinámica de fluido del agua.
- Expandir el actual proyecto incluyendo directamente moléculas de agua en las celdas unitarias de las simulaciones, así como considerar utilizar un marco teórico distinto a DFT (Teoría del campo medio dinámico DMFT) que incluya correctamente correlación electrónica (espín y carga eléctrica) que posiblemente sea el caso para óxidos de hierro.
- Hacer un estudio para determinare la densidad de NPs de magnetita absorbidos por un volumen de celulosa. Esta densidad tiene un efecto inverso en la longitud final de un filtro, por ende, su precisión es de alta importancia.

## GLOSARIO

**Arsénico:** Elemento químico, perteneciente a la familia de los metaloides de número atómico 33, se puede encontrar en formas orgánicas e inorgánicas.

**Nanopartícula magnética:** Es una nanopartícula que ha sido sintetizada a partir de Óxidos de Hierro, que posee características magnéticas (Bottero y Rose, , 2008, p. 1-33).

**Adsorción:** Fenómeno físico por el cual una partícula se adhiere y mantiene a una sustancia.

**Magnetita:** Mineral dentro de la familia de los óxidos de hierro que tiene propiedades magnéticas.

**Reactividad:** Es una propiedad física que caracteriza la afinidad de un adsorbato con un adsorbente (Bottero y Rose, , 2008, p. 1-33).

**Rapidez de reacción:** Es la variación de la concentración de un reactante en función del tiempo (Moreno Cárcamo, , 2012,).

**Simulación computacional:** Imitar procesos o sistemas con ayuda de áreas de ciencias exactas a fin de estudiar el comportamiento de sistemas complejos que no se pueden desarrollar experimentalmente o para compararlos con sus contrapartes experimentales (Martin-Sanchez y Aguiar-Pulido, , 2017, p. 195-217).

## BIBLIOGRAFÍA

**AARAB, N.; et.al.**, Experimental and DFT studies of the removal of pharmaceutical metronidazole from water using polypyrrole. *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 10, no. 3 (2019), pp. 269-279.. ISSN 22285547. DOI 10.1007/s40090-019-0190-7.

**BARAKAT, M.A.**, c. *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 4 (2011), pp. 361-377. ISSN 18785352. DOI 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.

**BHATTACHARYA, P.; et.al.**, Best Practice Guide on the Control of Arsenic in Drinking Water. *Water Intelligence Online* [en línea], 2017, vol. 16, pp. 9781780404929. [Consulta: 8 enero 2020]. , 2017,. ISSN 1476-1777. DOI 10.2166/9781780404929. Disponible en: [https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=ArotDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA79&ots=bQnNSvZYsI&sig=rtBW4EuNF17Kwj-dvjeM1S9V3B0&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=ArotDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA79&ots=bQnNSvZYsI&sig=rtBW4EuNF17Kwj-dvjeM1S9V3B0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false).

**BOTTERO, M.J.-Y.; & ROSE, M.J.**, *Les nanoparticules manufacturées dans l'eau*. Agence Française de sécurité sanitaire des aliments, pp. 1-33. , 2008,.

**BUNDSCHUH, J.; & LITTER, M.I.**, *Situación de América Latina con relación al problema global del arsénico*. Argentina: CYTED, 2010 S.l.: s.n. ISBN 9788496023734.

**BUSTILLOS BUENAÑO, S.S.** Aplicación de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo para el estudio de las características plasmónicas de nano cintas de grafeno (Proyecto de investigación) (Pregrado). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Escuela de física y matemática. 2018. pp. 17-19.

**CORSI, I.; et.al.**, "Ecofriendly nanotechnologies and nanomaterials for environmental applications: Key issue and consensus recommendations for sustainable and ecosafe nanoremediation". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 154, 2018, pp. 237-244.. ISSN 10902414. DOI 10.1016/j.ecoenv.2018.02.037.

**DIAZ, D. ; et.al.**, "Phosphorous Dysregulation Induced by MEK Small Molecule Inhibitors in the Rat Involves Blockade of FGF-23 Signaling in the Kidney". *Toxicological Sciences* [en línea], 2012, vol. 125 , pp. 187-195. [Consulta: 8 julio 2020]. , 2012,. DOI 10.1093/TOXSCI. Disponible en: <https://academic.oup.com/toxsci/article/125/1/187/1668075>.

**DU, J. ; et.al.**, Removal of arsenate with hydrous ferric oxide coprecipitation: Effect of humic acid. En: Explica la adsorción de As por oxidos de hierro, *Journal of Environmental Sciences (China)*, vol. 26, no. 2, pp. 240-247. , 2014,. ISSN 10010742. DOI 10.1016/S1001-0742(13)60437-4.

**FLANAGAN, S.; et.al**, "Arsenic in tube well water in Bangladesh: health and economic impacts and implications for arsenic mitigation". *Bulletin of the World Health Organization*, vol. 90, no. 11 (2014), pp. 839-846. ISSN 00429686. DOI 10.2471/blt.11.101253.

**GREENWOOD**. "*Chemistry of the Elements*". 2da ed. EE.U, 1997: Elsevier, pp. 547-599.

**HAFNER, J.**, "Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond". *Journal of Computational Chemistry* [en línea], 2008, vol. 29 (13), pp. 2044-2078. [Consulta: 23 mayo 2020]. , 2008,. ISSN 01928651. DOI 10.1002/jcc.21057. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/jcc.21057>.

**HARO FERNÁNDEZ, D.B.; & ESCUDERO, P.**, , 2015,. Posible aplicación del Óxido de Grafeno para la remoción de Plomo (PB): aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT) (Trabajo de titulación)(Pregrado). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de ciencias, Escuela de Física y matemática. Riobamba-Ecuador. 2005. pp. 7-83.

**HUGHES, M.F.; et.al**, "Arsenic exposure and toxicology: A historical perspective". *Toxicological Sciences* [en línea], 2011, vol. 123 (2), pp. 305-332. [Consulta: 20 agosto 2020]. , 2011,. ISSN 10966080. DOI 10.1093/toxsci/kfr184. Disponible en: <https://academic.oup.com/toxsci/article/123/2/305/1685876>.

**JAURIS, I.M.; et.al**, "Adsorption of sodium diclofenac on graphene: A combined experimental and theoretical study". *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 3 (2016), pp. 1526-1536.. ISSN 14639076. DOI 10.1039/c5cp05940b.

**KRESSE, G.; & MARSMAN, M.**, "VASP the GUIDE written". Wien-Australia: Vienna, 2018, pp. 233. , 2018,.

**KWON, H.; et.al**, "Enhanced competitive adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on graphyne: A density functional theory study". *AIP Advances* [en línea], 2017, vol. 7 (12), pp. 125013. [Consulta: 1 mayo 2020]. , 2017,. ISSN 21583226. DOI 10.1063/1.5006839. Disponible en: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5006839>.

**LAGROIX, F.; et.al**, "Geological Occurrences and Relevance of Iron Oxides". *Iron Oxides* [en línea]. 2016, S.l.: Wiley, pp. 7-30. [Consulta: 16 mayo 2020]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527691395.ch2>.

**LAI, W.; et.al**, "Optimization of adsorption configuration by DFT calculation for design of adsorbent: A case study of palladium ion-imprinted polymers". *Journal of Hazardous Materials* [en línea], 2019, vol. 379, pp. 120791. [Consulta: 1 mayo 2020]. , 2019,. ISSN 03043894. DOI 10.1016/j.jhazmat.2019.120791. Disponible en: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389419307344>.

**LILLO, J.**, 2008,. "Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas". *Gemm* S.l.: [Consulta: 2 enero 2020]. Disponible en: [http://phys4.harvard.edu/~wilson/arsenic/pictures/arsenic\\_project\\_pict](http://phys4.harvard.edu/~wilson/arsenic/pictures/arsenic_project_pict).

**MARTIN-SANCHEZ, F.; & AGUIAR-PULIDO, V.,**, 2017,. "*Analytics and Decision Support Systems in Global Health Informatics*". EE.UU: Elsevier Inc, 2019.. ISBN 9780128046173. , pp. 195-217.

**MILLER, W.H.; et.al**, "Mechanisms of action of arsenic trioxide", vol. 62, no. 14 (2002), pp. 3893-3903.

**MOMMA, K.; & IZUMI, F.**, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data". *Journal of Applied Crystallography* [en línea], 2011, vol. 44 (6), pp. 1272-1276. [Consulta: 20 agosto 2020]. , 2011,. ISSN 00218898. DOI 10.1107/S0021889811038970. Disponible en: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?db5098>.

**MONÁRREZ-CORDERO, B.E.; et.al**, "Study of the adsorption of arsenic (III and V) by magnetite nanoparticles synthesized via AACVD". *Materials Research* [en línea], 2016, vol. 19, pp. 103-112. [Consulta: 9 julio 2020]., ISSN 15161439. DOI 10.1590/1980-5373-MR-2015-0667. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0667>.

**MORENO CÁRCAMO, A.**, 2012,. *Cinética Química*.

**NAGARAJAN, D.; & VENKATANARASIMHAN, S.**, "Magnetite microparticles decorated cellulose sponge as an efficacious filter for improved arsenic(V) removal". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 5 (2019). ISSN 22133437. DOI 10.1016/j.jece.2019.103386.

**O'DAY, P.A.**, "Chemistry and Mineralogy of Arsenic". *Elements* [en línea], 2006, vol. 2 (2), pp. 77-83. [Consulta: 8 julio 2020]. , 2006,. ISSN 1811-5209. DOI 10.2113/gselements.2.2.77. Disponible en: <https://pubs.geoscienceworld.org/elements/article/2/2/77-83/137686>.

**QUANSAH, R.; et.al**, , 2015,. "*Association of arsenic with adverse pregnancy outcomes/infant mortality: A systematic review and meta-analysis*". 2015. S.l.: Public Health Services, US Dept of Health and Human Services.

**RAPPOPORT, D.; et.al**. "Which functional should I choose? ". *Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2008. pp 1-25 DOI.: 10.1002/0470862106.ia615

**REYES, Y.C.; et.al**, "Contaminación por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria". *Ingeniería Investigación y Desarrollo* [en línea], vol. 16, no. 2 (2016). [Consulta: 10 enero 2020]., ISSN 1900-771X. DOI 10.19053/1900771x.v16.n2.2016.5447. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6096110>.

**ROBALINO TRUJILLO, E.J.**, Estudio teórico-computacional con la teoría de la densidad de la interacción del hidrógeno molecular ( $H_2$ ) en grafeno y óxido de grafeno (Trabajo de titulación) (Pregrado). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Escuela de física y matemática. Riobamba-Ecuador. 2015. pp 7-83.

**SCHWERTMANN, U.; & CORNELL, R.M.**, Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Synthesis, 2000. S.l.: Wiley-VCH. ISBN 3527296697.

**SEABRA, A.B.; et.al**, "Antimicrobial Applications of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Perspectives and Challenges". Nanostructures for Antimicrobial Therapy: Nanostructures in Therapeutic Medicine Series [en línea]. , 2017, S.l.: Elsevier, pp. 531-550. [Consulta: 11 mayo 2020]. ISBN 9780323461511. Disponible en: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978032346152800024X>.

**SHOLL, D.; & STECKEL, J.**, , 2010,. "Density Functional Theory: A practical introduction". EE. UU: WILEY, 2009. ISBN 9781420045451, pp. 16-56.

**SHULL, C.G.; et.al**, "Neutron Scattering and Polarization by Ferromagnetic Materials". Physical Review [en línea], 1951, vol. 84 (5,) pp. 912-921. [Consulta: 9 julio 2020]. , 1951,. ISSN 0031-899X. DOI 10.1103/PhysRev.84.912. Disponible en: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.84.912>.

**SMEDLEY, P.L.; & KINNIBURGH, D.G.**, "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters". *Applied Geochemistry*, vol. 17, no. 5 (2002), pp. 517-568. , ISSN 08832927. DOI 10.1016/S0883-2927(02)00018-5.

**SODHI, K.K.; et.al** , "Perspectives on arsenic toxicity, carcinogenicity and its systemic remediation strategies". *Environmental Technology & Innovation*, vol. 16, pp. 2-4.

**STOLLENWERK, K.G.**, , 2005,. *Geochemical Processes Controlling Transport of Arsenic in Groundwater: A Review of Adsorption*. Arsenic in Ground Water. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005. DOI: 10.1007/0-306-47956-7\_3, pp. 67-100.

**YOON, Y.; et.al**, "Comparative evaluation of magnetite-graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As(III) and As(V) removal". *Journal of Hazardous Materials* [en línea], 2016, vol. 304, pp. 196-204., ISSN 18733336. DOI 10.1016/j.jhazmat.2015.10.053. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.053>.

## ANEXOS

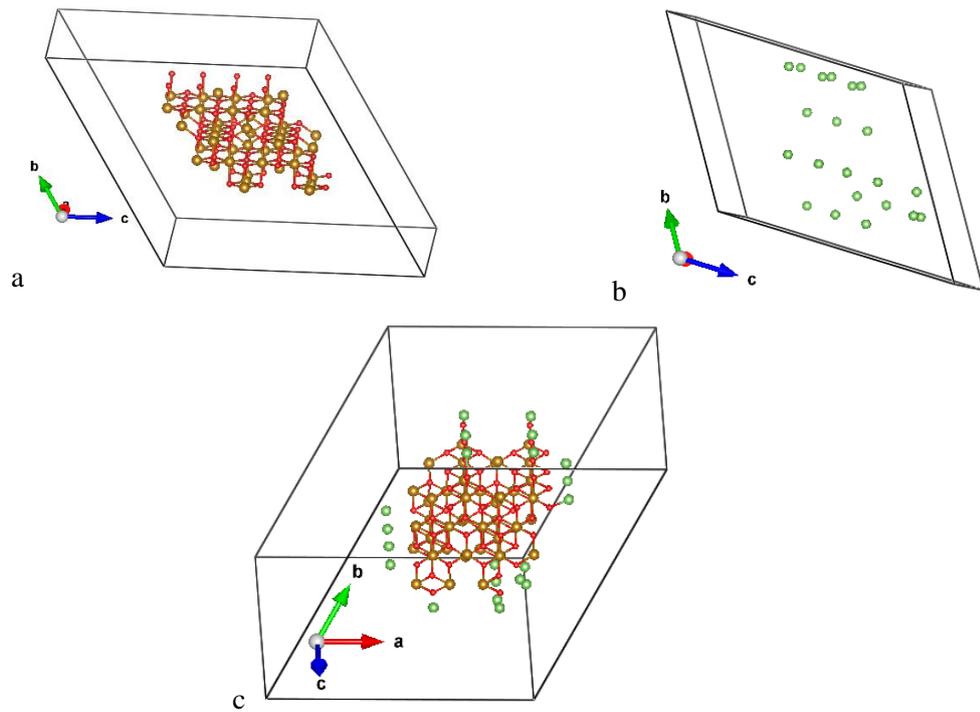
**Anexo A:** Energías del estado base para los ambientes: nanopartícula de magnetita - As, Nanopartícula de magnetita y As respectivamente.

**Anexo A:** Energías en el estado Fundamental

Número de As	Sistema: NP-As	Nanopartícula de magnetita	Átomos de As
1	-6,93029530E+02	-6,88816350E+02	-1,70113930E+00
2	-6,97512230E+02	-6,88816350E+02	-7,58497550E+00
3	-7,01851830E+02	-6,88816350E+02	-9,42016690E+00
4	-7,07605320E+02	-6,88816350E+02	-8,73597650E+00
5	-7,14017170E+02	-6,88816350E+02	-1,49939540E+01
6	-7,25863600E+02	-6,88816350E+02	1,64953920E+01
7	-7,31813330E+02	-6,88816350E+02	-1,67205010E+01
8	-7,35513040E+02	-6,88816350E+02	-2,22707750E+01
9	-7,40534080E+02	-6,88816350E+02	-2,49590070E+01
10	-7,44557350E+02	-6,88816350E+02	-2,70528590E+01
11	-7,46694740E+02	-6,88816350E+02	-2,60041190E+01
12	-7,46579390E+02	-6,88816350E+02	-2,70893370E+01
13	-7,49772320E+02	-6,88816350E+02	-3,18252590E+01
14	-7,53924990E+02	-6,88816350E+02	-3,44240200E+01
15	-7,58405650E+02	-6,88816350E+02	-3,61005920E+01
16	-7,64068270E+02	-6,88816350E+02	-3,62540460E+01
17	-7,65525390E+02	-6,88816350E+02	-4,27184390E+01
18	-7,68699720E+02	-6,88816350E+02	-4,46332110E+01
19	-7,73E+02	-6,88816350E+02	-4,98E+01
21	-7,73E+02	-6,88816350E+02	-6,49E+01

**Realizado por:** (Pilicita Victor, 2020)

**Anexo B:** Archivos POSCAR, introducidos como archivos input en VASP.

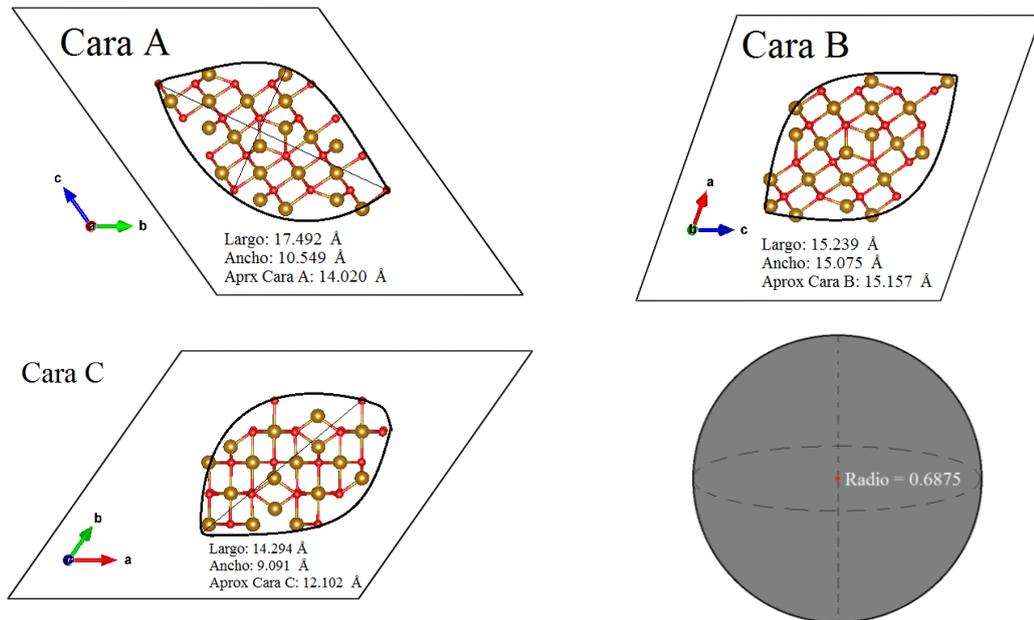


**Anexo B:** Ambientes simulados. (a) Nanopartícula de magnetita, (b) Átomos de As, (c) Nanopartícula de magnetita-As

**Realizado por:** (Pilicita Victor, 2020)

### Anexo C: Aproximación de la nanopartícula

Desde el punto de vista experimental las NPs de magnetita toman forma esférica por efecto de la escala dimensional. Debido al enfoque del presente trabajo (proponer el área transversal de un filtro) se considera certera la aproximación de la nanopartícula a una esfera (Grafico 3-2) que facilita el cálculo. Con dicha aproximación se obtiene una nanopartícula de tamaño  $1.375 \text{ nm}$ .



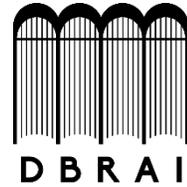
**Anexo C:** Aproximación realizada vista desde los vectores bases de la magnetita.

**Realizado por:** Pilicita Victor, 2020



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS PARA EL  
APRENDIZAJE Y LA INVESTIGACIÓN**



**UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS**  
**REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA**

**Fecha de entrega:** 31/03/2021

<b>INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)</b>
<b>Nombres – Apellidos:</b> Víctor Alexander Pilicita Riofrio
<b>INFORMACIÓN INSTITUCIONAL</b>
<b>Facultad:</b> Ciencias
<b>Carrera:</b> Biofísica
<b>Título a optar:</b> Biofísico
<b>f. Analista de Biblioteca responsable:</b> Lic. Luis Caminos Vargas Mgs.

**LUIS ALBERTO  
CAMINOS  
VARGAS**

Firmado digitalmente por LUIS  
ALBERTO CAMINOS VARGAS  
Nombre de reconocimiento (DN):  
c=EC, In=RIOBAMBA,  
serialNumber=0602766974, cn=LUIS  
ALBERTO CAMINOS VARGAS  
Fecha: 2021.03.31 17:04:03 -05'00'



0634-DBRAI-UPT-2021