

# EFFECTO DE LA PRESENCIA DE AGUA EN LA ADSORCIÓN DE NaF SOBRE TiO<sub>2</sub>(101) ANATASA



Meier L. A.<sup>1\*</sup>, Morgade C. I. N.<sup>2</sup>



<sup>1</sup> Instituto de Física del Sur, CONICET - Universidad Nacional del Sur  
<sup>2</sup> UTN - Instituto de Física del Sur, CONICET - Universidad Nacional del Sur  
\*lmeier@uns.edu.ar



## Motivación y objetivos

El flúor (F) en concentraciones superiores a 1.7 mg/L<sup>1</sup> puede provocar problemas de salud como fluorosis dental y ósea, daño neurológico entre otros<sup>2</sup>. Siendo el consumo de agua esencial para la vida humana, la ingesta de éste elemento se vuelve mayor en zonas endémicas de alta concentración.

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es uno de los materiales más investigados debido a que presenta alta actividad fotocatalítica, baja toxicidad, alta estabilidad química y térmica.

El propósito del presente trabajo es analizar el efecto de TiO<sub>2</sub> estructura anatasa en la remediación de fluoruro en medio acuoso.

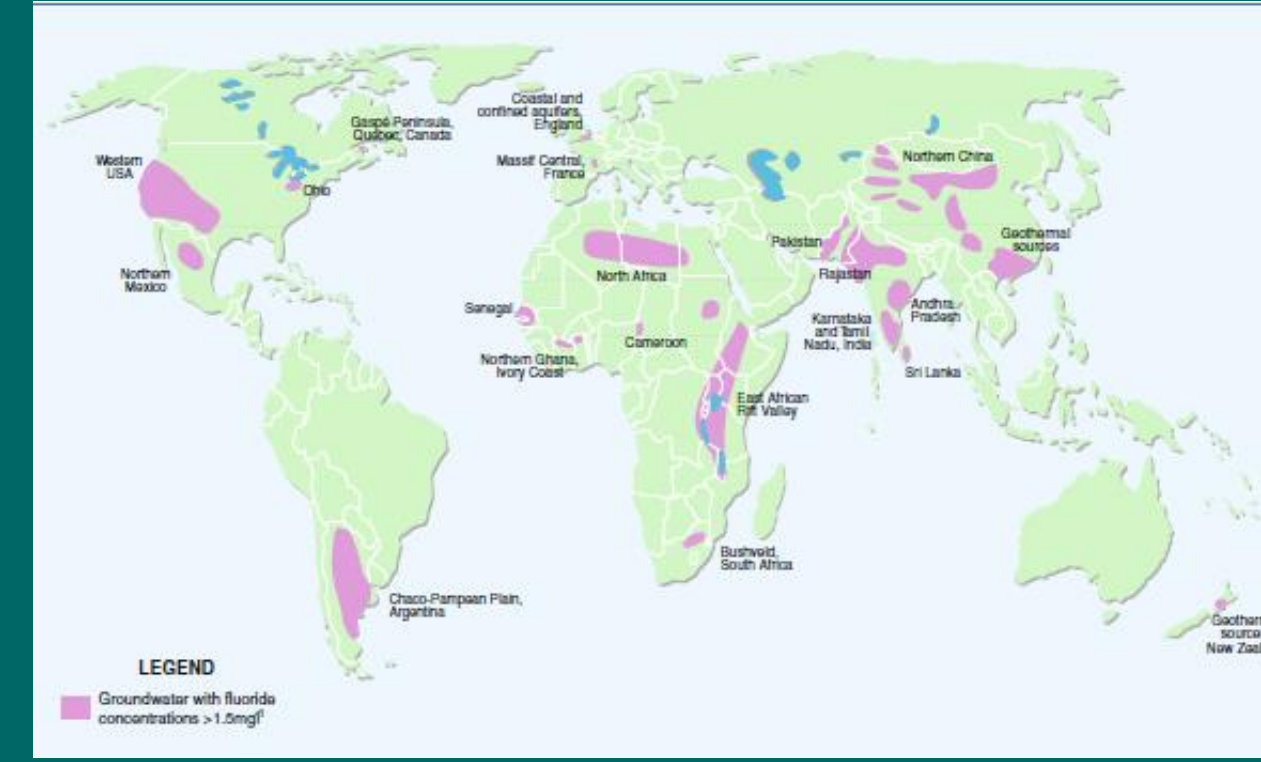


Figura 1. Mapa mundial de alto contenido de fluoruro en aguas subterráneas.



Figura 2. La fluorosis ósea provoca cambios en la estructura de los huesos.

## Método teórico

Los presentes cálculos se basan en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y fueron implementados con el código VASP utilizando una base de ondas planas y condiciones periódicas<sup>3</sup>.

Se relaja la primera capa de la superficie de TiO<sub>2</sub>. Energía de corte de 400 eV.

Las energías de interacción entre las moléculas y la superficie de TiO<sub>2</sub> se calcularon en términos de la energía de adsorción, definida como:

$$E_{ads} = (E_{total} - E_{substrato} - E_{adsorbato})$$

donde  $E_{total}$ ,  $E_{substrato}$  y  $E_{adsorbato}$  son las energías totales para el sistema adsorbato/substrato, el substrato y el adsorbato en fase gas, respectivamente.

Las cargas atómicas se calcularon según el método de Bader.

## Resultados y discusión

En disolución acuosa, el flúor se presenta normalmente como ion fluoruro (F<sup>-</sup>). Si se analiza la influencia del pH y la concentración de tres formas disueltas de flúor en agua a 25 °C: HF, HF<sub>2</sub><sup>-</sup> y F<sup>-</sup>, se puede observar que a pH < 3 predomina el HF mientras que a pH > 3 el F<sup>-</sup>.

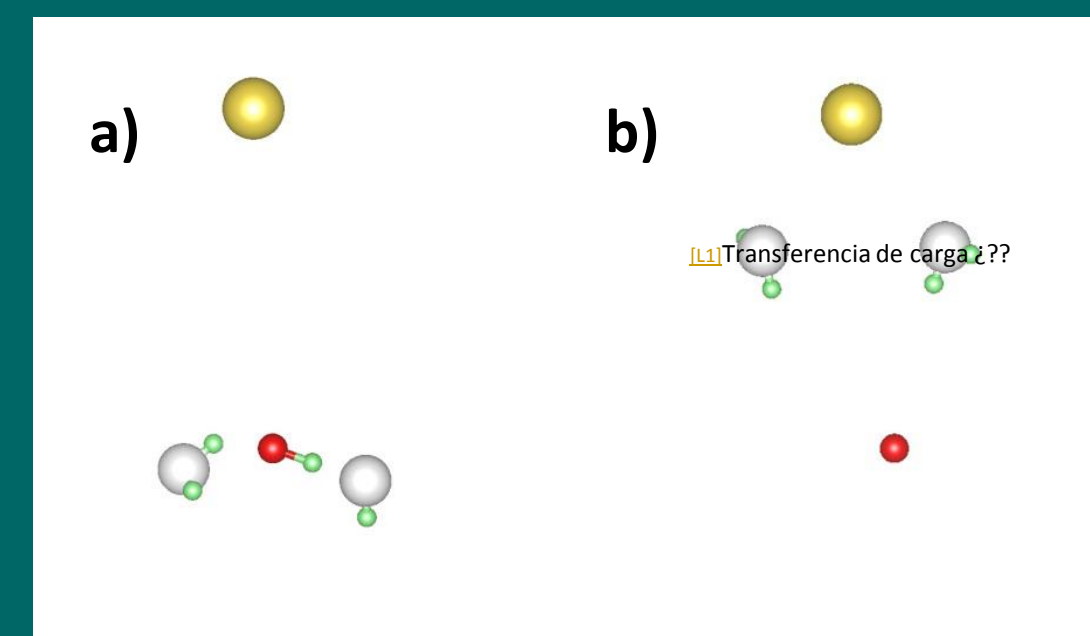


Figura 1: Disociación del NaF en agua: a) disociación y formación de HF, b) disociación de NaF.

En la Figura 1 se muestran las geometrías obtenidas luego de la interacción de NaF con agua.

Se estudió la adsorción de NaF con y sin presencia de agua sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> (101) anatasa (Figura 2). Los resultados sobre la superficie TiO<sub>2</sub> (110) rutilo, se consideran a efectos comparativos. Se observó que el proceso de adsorción es más favorable sobre el polimorfo rutilo (Tabla 1). La distancia de enlace F-Na de la molécula aumenta.

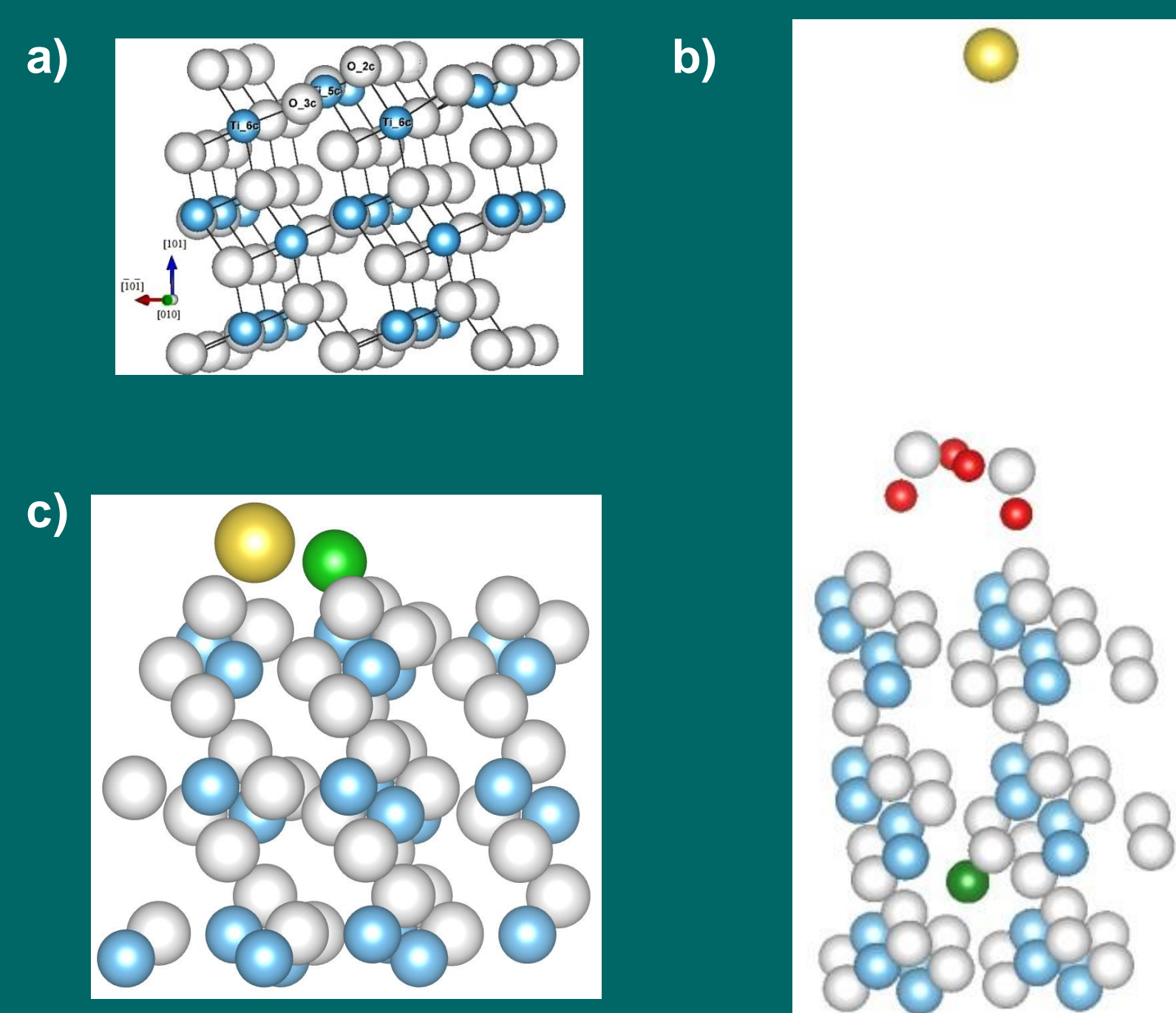


Figura 2: Geometrías optimizadas de: a) superficie de TiO<sub>2</sub>, b) NaF/TiO<sub>2</sub> y c) NaF-H<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>. Se representa a los átomos de la siguiente manera: sodio: color amarillo, flúor: rojo, oxígeno: blanco, hidrógeno: verde.

Sobre la superficie de anatasa, la molécula de NaF se disocia en presencia de agua y el átomo de F ocupa un sitio intersticial en la superficie de TiO<sub>2</sub> (ver Figura 2c). Mientras que el átomo de sodio se aleja de la misma. No sucede sobre el polimorfo rutilo. Esto puede estar favorecido por la menor densidad que presenta la anatasa ( $\rho = 3.48 \text{ g/cm}^3$ ) en relación al rutilo ( $\rho = 3.82 \text{ g/cm}^3$ ). Sobre anatasa, la  $E_{ads}$  obtenida corresponde a un proceso endotérmico mientras que sobre rutilo a uno exotérmico.

Tabla 1. Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ), distancias de enlace y cargas de Bader.

		NaF	NaF/A	NaF/H <sub>2</sub> O/A	NaF/R	NaF/H <sub>2</sub> O/R
$E_{ads}$ (eV/kJmol <sup>-1</sup> )		-	-2.98/ -287.52	10.87/ 1048.77	-3.42/ -329.98	-5.94/ -573.12
Distancias (Å)*	F-Na	1.94	2.11	18.68	2.18	2.29
	F-Ti		1.99	2.40-2.44	1.96	2.02
	F-O		2.68	2.21-2.30	2.7/2.9	2.83
	Na-Ti		3.35	12.74	3.1/3.4	3.03
Carga electrónica (e)	1° capa		-0.09	-0.138	-0.004	-0.059
	NaF		0.111	-0.028	0.114	0.107
	H <sub>2</sub> O			-0.035		0.036
	1° capa + NaF		0.021		0.110	

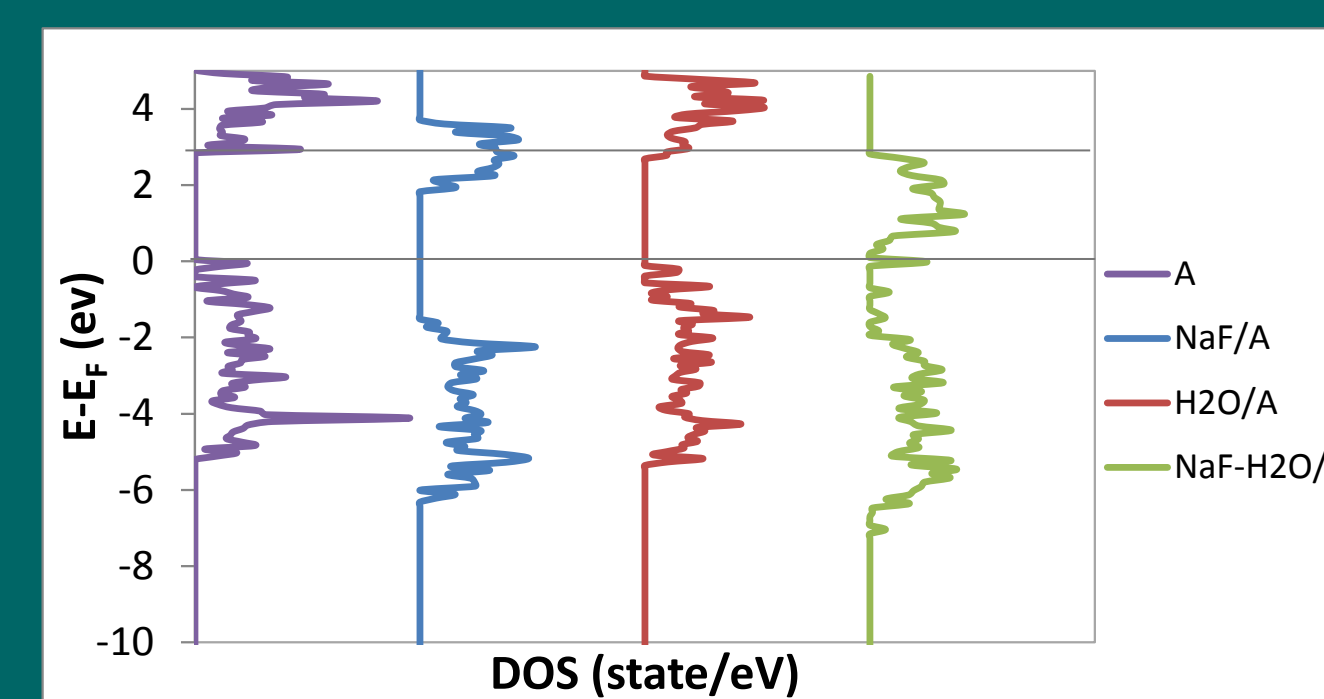


Figura 3: Comparación de la densidad de estados (DOS) de los diferentes casos estudiados sobre TiO<sub>2</sub> anatasa. La banda de valencia de TiO<sub>2</sub> anatasa corresponde al 0. Una línea guía horizontal indica el límite inferior de la banda de conducción.

En la Tabla 1 se puede observar que sobre la fase rutilo la superficie y la molécula se cargan más positivamente. Estos resultados podrían explicar el comportamiento de los sistemas experimentales. El F<sup>-</sup> al adsorberse sobre rutilo precipita, no observándose este comportamiento sobre anatasa (Figura 6).

La presencia de NaF y agua sobre anatasa deteriora la capacidad de reducción del sistema. Este resultado puede ser interesante al considerar la remediación conjunta de arsénico y flúor.

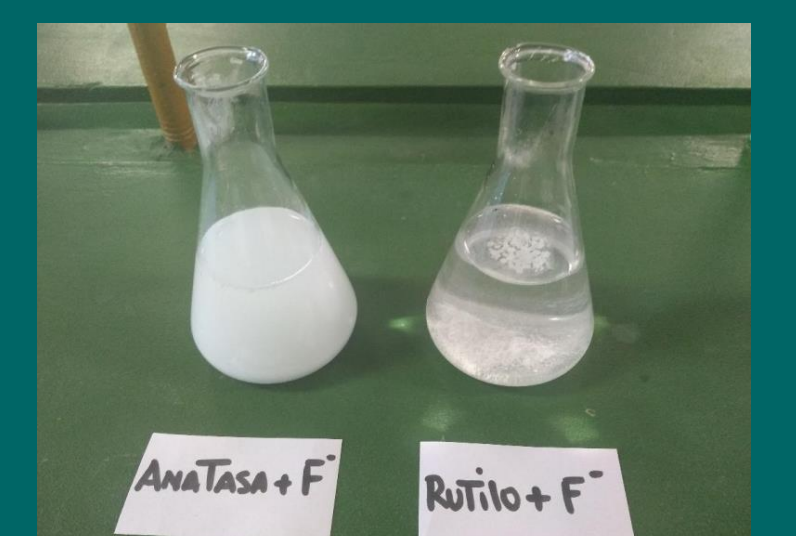


Figura 4: Comparación del comportamiento del F<sup>-</sup> frente a TiO<sub>2</sub> anatasa y TiO<sub>2</sub> rutilo.

## Conclusiones

En presencia de agua se produce la disociación de NaF facilitando la incorporación de F en la estructura de TiO<sub>2</sub> anatasa ocupando un sitio intersticial subsuperficial.

La carga Bader de la primera capa de TiO<sub>2</sub> es negativa siendo mayor con la presencia de agua, desfavoreciendo la adsorción de aniones sobre la anatasa.

## Referencias

- 1) Tor A., Danaoglu N., Arslan G., Cengeloglu Y. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 164, 271-278.
- 2) Tang Y., Guan X., Wang J., Gao N., McPhail M., Chusuei C. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 171, 774.
- 3) G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev.*, 1996, B54, 11169.
- 4) M. Pourbaix, H. Zhang, A. Pourbaix, *Mater. Sci. Forum*, 1997, 143, 251.
- 5) A.B. Schvval, M.J. Jiménez, S. Fuente, G.F. Cabeza, C.I.N. Morgade, *J. Comput. Electron.* 2020, 19, 493.

Los autores agradecen a CONICET-IFISUR, UTN FRBB y departamento de Física (UNS) por el soporte financiero.