C-Cat 2012
XXIII CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS
2 al 7 Septiembre, 2012
Santa Fe, Argentina

Adsorción de fenol sobre $Ce_{0,875}Mn_{0,125}O_{1,9375}(111)$: un estudio de primeros principios

Delfina García Pintos[1], Alfredo Juan[2], Jorge Sambeth[3], Oriana D´Alessandro[3], Horacio Thomas[3] y Beatriz Irigoyen[1]*
[1]*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 1428 (Argentina)*
[2]*Instituto de Física del Sur, Universidad Nacional del Sur, Alem 1253, Bahía Blanca, 8000 (Argentina)*
[3]*Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" FCE UNLP-CCT CONICET La Plata, Calle 47 Nro 257, La Plata, 1900 (Argentina)*
*beatriz@di.fcen.uba.ar

Introducción

El desarrollo de procesos eficientes para el tratamiento de los desechos industriales es crucial para evitar la contaminación del medio ambiente. Los efluentes líquidos provenientes de las industrias petroquímica, carboquímica, farmacéutica, del papel y de las pinturas contienen sustancias químicas tóxicas como el fenol, por lo que deben ser tratados previo a su descarga. El fenol es una sustancia muy nociva no sólo para los organismos acuáticos sino también para el ser humano. La elevada estabilidad de esta molécula dificulta su degradación con los métodos tradicionales de purificación de aguas, que además facilitan su reacción con el cloro y la formación de compuestos (clorofenoles) muy solubles y tóxicos.
Recientemente se ha mostrado experimentalmente la elevada eficiencia del proceso de adsorción-oxidación catalítica del fenol sobre sólidos Ce-Mn-O, postulándose que esa molécula se adsorbe formando una especie fenolato [1]. Los cálculos de primeros principios pueden aportar información valiosa de las características y fenómenos fisicoquímicos intervinientes en las interacciones del fenol sobre esos catalizadores. Entonces, en este trabajo se empleó la teoría del funcional de la densidad (DFT), para evaluar el comportamiento de los óxidos mixtos CeO_2-MnO_2 como adsorbentes del fenol.

Modelo y Método de Cálculo

El modelo de sólido empleado en este trabajo se corresponde con el del CeO_2 dopado con 12,5% de Mn. Para los cálculos se empleó el plano (111), el más estable, terminado con una capa extra de átomos de O. De este modo la superficie resultante expone aniones O sup(sub)-superficiales y cationes Ce y Mn, permitiendo estudiar su influencia en las interacciones perpendiculares del fenol.
Los cálculos de energía se efectuaron aplicando la teoría DFT, implementada con el código Viena Ab-initio Simulation Package (VASP) [2,3]. Se empleó la aproximación de gradiente generalizada (GGA) con el funcional PBE. Como electrones de valencia se tomaron los Ce 5(s,p,d), 4f y 6s, O 2(s,p), y Mn 3d y 4s; mientras que los del core se trataron con la aproximación PAW. Se usó una grilla de 3x2x1 puntos k, con un valor de corte para la energía cinética de 408 eV.
La formulación DFT estándar falla usualmente en la descripción de electrones fuertemente correlacionados, lo que se corrige con la introducción del parámetro de Hubbard "U". Por esto se implementó la metodología DFT+U con un valor U=5,0 eV, para describir la interacción de los electrones Ce 4f y Mn 3d.

Resultados y Discusión

En primer lugar se realizaron cálculos bulk para encontrar el valor óptimo del parámetro de red de la estructura tipo fluorita del CeO_2 dopado con 12,5% de Mn. El valor obtenido de 5,46Å es levemente inferior al del CeO_2 (5,49Å), en concordancia con el menor radio iónico del catión dopante. Nuestros resultados indican que el Mn se inserta fácilmente dentro de la red del CeO_2, sustituyendo Ce y causando la formación espontánea de vacancias de oxígeno. Entonces, la superficie catalítica fue obtenida a partir de la estructura bulk optimizada $Ce_{28}Mn_4O_{62}$ mediante el clivaje con el plano ideal (111). Con esto se construyó un slab representativo de la fórmula $Ce_{0,875}Mn_{0,125}O_{1,9375}(111)$. Luego, se relajaron las posiciones de los iones Ce, Mn y O en las 12 capas atómicas.

Finalmente se estudió la interacción del fenol sobre los sitios superficiales más relevantes, evaluándose la energía de adsorción y las modificaciones estructurales resultantes en el sólido.
En la Figura 1, se muestran los sitios catiónicos disponibles para las interacciones perpendiculares del fenol**:** Mn, Ce1 y Ce5 (los más cercanos al Mn), Ce2 y Ce4 (los más cercanos a la vacancia de O), Ce6, Ce3 y Ce7.
La energía de adsorción del fenol ($\Delta E_{ads.,fenol}$) se evaluó restando el valor de energía del fenol y del slab $Ce_{0,875}Mn_{0,125}O_{1,9375}$ de la del sistema fenol/ $Ce_{0,875}Mn_{0,125}O_{1,9375}$. Con esto, un valor negativo de $\Delta E_{ads.,fenol}$ indica que el proceso es favorable.

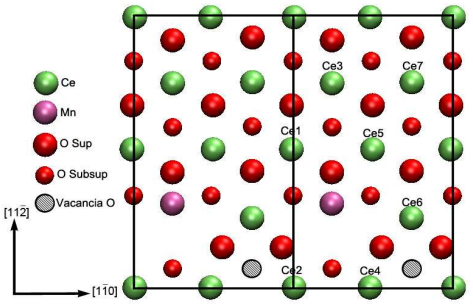
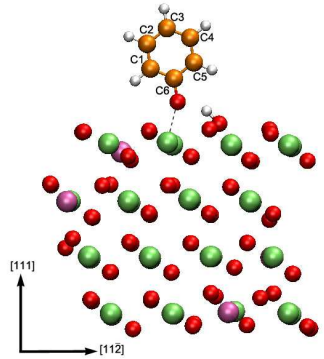


Figura 1. Superficie $Ce_{0,875}Mn_{0,125}O_{1,9375}(111)$

Los resultados del cálculo de la energía de adsorción del fenol sobre la superficie limpia $Ce_{0,875}Mn_{0,125}O_{1,9375}(111)$ se muestran en la Tabla 1. Estos valores indican que el fenol puede interaccionar con los cationes Ce y Mn, siendo más favorable la adsorción sobre el Ce5 (primer vecino del dopante Mn).

Tabla 1. Energías de adsorción del fenol sobre la superficie $Ce_{0,875}Mn_{0,125}O_{1,9375}(111)$

	Ce5	Ce6	Ce7	Ce2	Mn
$\Delta E_{ads.,fenol}$ (eV)	-0,624	-0,461	-0,361	-0,332	-0,221



En la Figura 2 se muestra la estructura óptima obtenida. Como consecuencia de la interacción preferencial fenol-Ce5, el H del $(OH)_{fenol}$ se enlazó a un O superficial: $d(H_{fenol}\text{-}O_{sup})$=1Å. A su vez el enlace $(OH)_{fenol}$ se alargó 74% ($d(OH)_{fenol}$=1,69Å), debilitándose fuertemente. Por otro lado el anillo aromático se enlazó al Ce5 a través del O_{fenol}, sin sufrir deformaciones. Significativamente, la distancia O_{fenol}-Ce5 (2,32Å) resultó similar a la de los enlaces superficiales O-Ce en el CeO_2 sin dopar (2,37Å).
La formación de un OH (H_{fenol}-O_{sup}) y de una especie fenolato adsorbida sobre un catión metálico, está en perfecto acuerdo con lo reportado a partir de un estudio DRIFTS [1]. Nuestros resultados muestran además una importante participación de los cationes Ce vecinos al dopante Mn, en la interacción del fenol sobre los sólidos Ce-Mn-O.

Figura 2. Adsorción preferencial del fenol sobre Ce5 en la superficie del $Ce_{0,875}Mn_{0,125}O_{1,9375}(111)$.

Importancia

Nuestros cálculos DFT indican que las interacciones perpendiculares del fenol sobre la superficie limpia $Ce_{0,875}Mn_{0,125}O_{1,9375}(111)$ ocurren preferentemente con la formación de un OH superficial (O_{red}-H_{fenol}), y de una especie fenolato adsorbida sobre un Ce vecino al dopante Mn. Estos resultados aportan claves para el diseño de catalizadores CeO_2-MnO_2 eficientes en la degradación de fenol.

Referencias

1. D´Alessandro, O., Valle, G., Thomas, H., y Sambeth, J. *Proc. XXII CICAT*, Chile (2010).
2. Kresse, G., y Furthmuller, J. *Comp. Mat. Sci.* 6, 15 (1996).
3. Kresse, G., y Hafner, J. *Phys. Rev. B: Cond. Matt. Mat. Phys.* 47, 558 (1993).