Estudio de la adsorción y reacción de sustancias contaminantes en óxidos de hierro mediante métodos químico-cuánticos

Tesista: **Luis Guillermo Aquino Linarez. Área I: Química General e Inorgánica.**

Director: **Ricardo M. Ferullo. Área I: Química General e Inorgánica. Departamento de Química. Universidad Nacional del Sur.**

Los óxidos de hierro han sido objeto de numerosos estudios debido a su importancia tecnológica en diferentes áreas como corrosión y catálisis. También han resultado ser interesantes sus propiedades magnéticas, y su papel en procesos geoquímicos y ambientales [I]. Se encuentran ampliamente distribuidos en la corteza terrestre, tanto en suelos y sedimentos como en depósitos minerales. Presentan una gran afinidad a una importante variedad de contaminantes, lo cual hace que los mismos jueguen un significativo papel en procesos ambientales. Este eficiente papel adsorbente de especies orgánicas e inorgánicas lo convierte en un material de gran potencial en aplicaciones industriales.

En este orden de ideas, el dióxido de azufre, SO_2, es uno de los principales componentes del smog y su transporte y transformación es un tema de gran interés ambiental, ya que genera lluvia ácida. Por ese motivo la interacción de óxidos con SO_2 ha suscitado la atención de numerosos laboratorios [II, III]. Los estudios revelaron que el SO_2 se oxida sobre la superficie de estas partículas de óxidos de hierro generando especies sulfato superficiales. Asimismo, los óxidos de hierro también presentan afinidad para adsorber moléculas simples de hidrocarburos cíclicos como lo es el benceno [IV].

De las diferentes fases que poseen los óxidos de hierro, la hematita (α-Fe_2O_3) es termodinámicamente la más estable. Tiene la estructura del corundum y es un aislante antiferromagnético debajo de los 953 K. Una de las caras más estudiadas es la (0001) siendo la dominante en la hematita natural y sintética.

Debido a lo mencionado anteriormente, los avances que se presentan a continuación están relacionados al estudio de la hematita (α-Fe_2O_3) y su capacidad de adsorción para moléculas como SO_2, benceno y ciclohexano.

Metodología

En este trabajo se utiliza exclusivamente métodos periódicos mediante el uso del programa VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package). Para materiales como Fe_2O_3 (que presentan antiferromagnetismo) en donde los electrones *d* están fuertemente

correlacionados, la aproximación DFT (Density Functional Theory) que más se utiliza es la denominada “DFT+U”. Los métodos DFT se caracterizan por su gran versatilidad y por ser poco costosos computacionalmente en relación a otros métodos químico-cuánticos más sofisticados, dando sin embargo resultados confiables. Han tenido un gran impacto en diferentes áreas de la Química como en Sólidos, Superficies y Química Orgánica.

Actividades

a) **Adsorción de SO_2 en α-Fe_2O_3 (1er año)**

Una vez modelada la superficie (0001) de la hematita, representada con una celda de 80 átomos, se investigó la adsorción de una molécula de SO_2 sobre diferentes sitios superficiales. La fuerza entre la molécula adsorbida y la superficie se midió calculando la correspondiente energía de adsorción, definida como $E_{ads} = – E_{(molécula/sup.)} + E_{(sup.)} + E_{(moléc. libre)}$. En el sitio más favorable, la molécula de SO_2 se adsorbe con una energía de adsorción de 1.33 eV formándose la especie sulfito.

b) **Adsorción de benceno y ciclohexano en α-Fe_2O_3 (2do año)**

En este caso se modelaron dos superficies conteniendo 80 y 116 átomos para las superficies de hematita limpia e hidroxilada, respectivamente. Sobre la superficie limpia, la molécula de benceno se adsorbe fuertemente, con E_{ads} = 1.06 eV. Por su parte, la molécula de ciclohexano interacciona en tres formas distintas, pero con la misma energía de adsorción, E_{ads} = 0.75 eV. En la superficie hidroxilada, la adsorción es más débil para ambas moléculas, con energías de adsorción similares, de alrededor de 0.60 eV.

Para todos los casos, se estudian los resultados analizando las frecuencias de vibración, cargas atómicas, curvas de densidades de estado, etc.

Referencias

I. R.M. Cornell, U. Schwertmann. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-Vch, Weinheim, 2003.

II. D.S. Toledano, V.E. Henrich, J. Kinetics of SO2 Adsorption on Photoexcited α-Fe2O3. Phys. Chem. B 105 (2001) 3872.

III. H. Fu, X. Wang, H. Wu, Y. Yin, J. Chen, J. Heterogeneous Uptake and Oxidation of SO2 on Iron Oxides. Phys. Chem. C 111 (2007) 6077.

IV. Dzade, N. Y.; Roldán, A.; de Leeuw, N. H. “A density functional theory study of the adsorption of benzene on hematite surfaces”, Minerals, Vol. 4, 89-115, 2014.

V. A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, J. Phys. Condens. Matter 15 (2003) 979.