

# UN ESTUDIO DFT SOBRE LA ADSORCIÓN Y DISOCIACIÓN CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> Y SO<sub>2</sub> SOBRE Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)

## A DFT STUDY OF THE ADSORPTION AND DISSOCIATION OF CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> AND Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)

S.N. Hernandez Guiance <sup>a,b</sup>, I.D. Coria <sup>c</sup>, I.M. Irurzun <sup>b,\*</sup>, E.E. Mola <sup>b,1</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química, e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica Argentina  
Mendoza 4197 CP 2000 Rosario, Argentina

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) – Universidad Nacional de La Plata – CCT-La Plata – CONICET.

Calle 64 y Diagonal 113, 1900 La Plata, Argentina.  
<sup>c</sup> Universidad del Centro Educativo Latinoamericano.  
Av. Pellegrini 1332 CP 2000 Rosario, Argentina.

email: i\_irurzun@hotmail.com

Recibido: 03/10/16; aceptado: 07/02/17

En el presente trabajo se estudian las estructuras y geometrías moleculares del CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> adsorbidos sobre la superficie de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Mediante cálculos computacionales basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) analizamos los sitios más aptos para llevar a cabo la adsorción de cada una de las moléculas mencionadas, así como la influencia de de cada especie sobre la adsorción y disociación de las otras. Los resultados permiten comprender la activación que produce la presencia de SO<sub>2</sub> de la superficie de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) para la oxidación de CH<sub>4</sub>, como fue verificado experimentalmente.

*Palabras clave: Catálisis, Oxidación de Metano, Reducción de Dióxido de Azufre, DFT.*

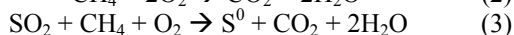
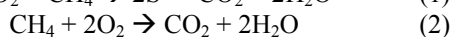
In the present work, we study the structures and molecular geometries of CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> adsorbed on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Using computational calculations based on the Density Functional Theory (DFT), we analyze the most suitable sites to carry out the adsorption of each of the molecules mentioned, and the influence of each species on the adsorption and dissociation of the others. The results allow us to understand the activation of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface, which leads the presence of SO<sub>2</sub> during the oxidation of CH<sub>4</sub>, as was experimentally verified.

*Keywords: Catalysis, Methane oxidation, Sulfur dioxide reduction, DFT.*

## I. INTRODUCCIÓN

Las superficies de los óxidos de metales de transición son de gran interés en el campo de la catálisis y la corrosión. Las ciencias del medio ambiente han prestado mucha atención a las superficies catalíticas, que han sido utilizadas con el fin de eliminar moléculas contaminantes para la atmósfera (como SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>) **1,2**. Entre éstas el SO<sub>2</sub> es uno de los productos emitidos a la atmósfera proveniente de fuentes naturales y antropogénicas que puede convertirse en lluvia ácida.

La mayor parte del SO<sub>2</sub> que llega a la atmósfera (≈ 3/4) es producido por las actividades humanas, sobre todo por la combustión de los combustibles fósiles. Más de la mitad de la producción mundial proviene de unos pocos países desarrollados **3-5**. En las chimeneas industriales, la reducción del SO<sub>2</sub> ocurre por reacción con CH<sub>4</sub>, a la vez que este último es oxidado a CO<sub>2</sub> por el O<sub>2</sub>. Por lo tanto es de interés el estudio de las siguientes reacciones:



así como el desarrollo de catalizadores que propicien la oxidación de CH<sub>4</sub> en presencia de SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

En trabajos anteriores estudiamos los óxidos de algunos metales de transición (Co, Ni, Fe, V, Mn, Cr y Mo) soportados en alúmina **6** con el objetivo de determinar la mejor superficie para capturar SO<sub>2</sub>. El Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó ser el mejor adsorbente **7,8**, el cual además cataliza la oxidación de CH<sub>4</sub> para obtener CO<sub>2</sub>. Su uso se justifica además por su resistencia térmica, mecánica y su posibilidad de regeneración.

También determinamos experimentalmente las energías de activación de las reacciones mencionadas, bajo condiciones estequiométricas, sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **9**

Concluimos que la presencia de SO<sub>2</sub> favorece la oxidación de CH<sub>4</sub>, disminuyendo la energía de activación.

En este trabajo, presentamos resultados teóricos basados en la teoría de Funcional Densidad sobre la adsorción y disociación de las diversas especies

involucradas en las reacciones (1)-(3) sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nuestro propósito es proveer información teórica adicional para comprender el mecanismo de la reacción de oxidación de CH<sub>4</sub> en presencia de SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## II. MÉTODOS

El programa de simulación VASP (Viena Ab-initio Simulation Package) es un código que permite realizar cálculos mecanocuánticos ab-initio: energía total, dinámica molecular, entre otros, simulando la interacción entre diferentes tipos de moléculas y compuestos **8, 10-12**. Los trabajos de cálculo realizados con esta herramienta se basan en el método de ondas planas y pseudopotenciales, incluidos en la teoría del funcional de la densidad (DFT) **10-13**.

Mediante el código VASP, se diseñó la estructura cristalográfica en masa del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en dirección (0001), luego se llevó a cabo el corte y optimización del sistema, con la finalidad de generar una superficie estable.

Se han utilizado diferentes enfoques teóricos para estudiar la superficie α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) **14-19**. Hay un acuerdo general entre los las diferentes metodologías en las cuales la superficie se somete a fuertes relajaciones verticales. En este artículo se toma en cuenta los fuertes efectos electrónicos de la correlación descrita por un tipo de Hubbard en el lugar de la repulsión de Coulomb, donde se excluye en la descripción funcional de la densidad **10**.

La elección de la cara (0001) radica en el hecho de que Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado natural tiene una estructura de este tipo en un 97,20 % en todo su volumen, la cual mantiene hasta temperaturas que rondan los 973 K.

Sobre esta superficie se estudió la adsorción individual y en simultáneo de las moléculas de SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub>.

TABLA 1: VARIACIÓN ABSOLUTA (Å) Y PORCENTUAL DE LOS ESPACIAMIENTOS ENTRE CAPAS ATÓMICAS DEL SUSTRATO α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) LUEGO DE REALIZAR EL CORTE Y OPTIMIZACIÓN DE LA SUPERFICIE. LOS ESPACIAMIENTOS INICIALES SON: Cr-O=0.94, Cr-Cr=0.38 Å. SE INCLUYE UNA COMPARACION CON

### DATOS EXPERIMENTALES (LEED) Y SIMULACIONES MD **8,22**

Espacio entre capas	DFT+U		GGA		LEED	MD
	Abs	%	Abs	%	%	%
Cr <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	0.37	-61	0.44	-53	-38	-58
O <sub>2</sub> -Cr <sub>3</sub>	1	+6	1.07	+14	-22	0
Cr <sub>3</sub> -Cr <sub>4</sub>	0.21	-44	0.65	+70	-25	-36
Cr <sub>4</sub> -O <sub>5</sub>	1.02	+9	1.05	+12	+12	+17
O <sub>5</sub> -Cr <sub>6</sub>	0.92	-2	1.13	+12		
Cr <sub>6</sub> -Cr <sub>7</sub>	0.41	+7	0.17	-56		
Cr <sub>7</sub> -O <sub>8</sub>	0.92	-2	1.03	+10		
O <sub>8</sub> -Cr <sub>9</sub>	0.93	-1	0.89	-5		
Cr <sub>9</sub> -Cr <sub>10</sub>	0.39	+3	0.19	-5		

Todos los trabajos se llevaron a cabo dentro de una supercelda, cuyas dimensiones son: base romboide 1x1 con vista 0001, (plano X-Y sobre el cual se añaden los átomos y moléculas), de 4.954 en eje x y 4.009 Å en eje y, compuesta por un cuadrante de 4.954 x 4.954 Å. Su altura es de 20 Å. Cada capa de sustrato está compuesta por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å. Sin embargo, de aquí en más se denomina capa a cada una de las compuestas por un sólo tipo de átomo. La supercelda utilizada se muestra en la Figura 1, mientras que en la Tabla 1, se muestran parámetros geométricos obtenidos luego de realizar la optimización de la superficie **8**.

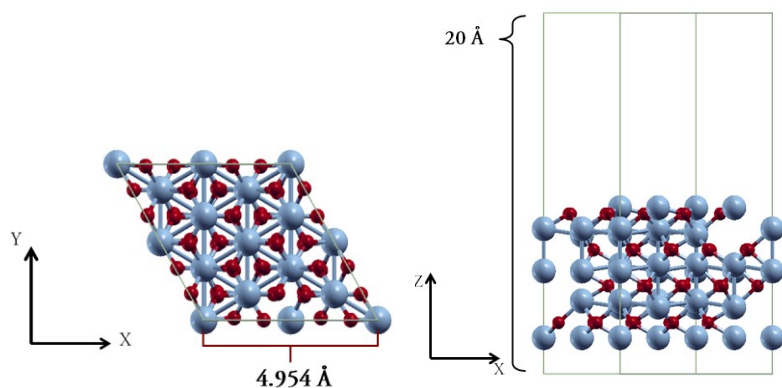


Figura 1. supercelda del  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ . GRIS, C; ROJO, O.

En los cálculos se utilizan ondas planas de hasta 400 eV y pseudopotenciales, con la finalidad de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham **20**. Las energías de intercambio y correlación se calcularon mediante la aproximación de Densidad Local (LSDA) en la forma de Perdew-Zunger **21**. En el método DFT+U se emplearon los valores de  $J = 1$  y  $U = 5$  (10). La convergencia se considera alcanzada cuando las fuerzas sobre los iones son menores que  $0,03 \text{ eV/\text{Å}}$ . Las condiciones de borde periódicas se aplican en las tres direcciones perpendiculares.

Para la primera zona de Brillouin se utilizó una red centrada en el punto gamma de  $(3 \times 3 \times 1)$ , y sólo el punto gamma para la supercelda cúbica destinada a la optimización de las moléculas aisladas **8**

La energía de adsorción de cada molécula de adsorbato se calcula como:

$$E_a = E(\text{Adsorbato}/\text{Cr}_2\text{O}_3) - E(\text{Adsorbato}) - E(\text{Cr}_2\text{O}_3) \quad (4)$$

El primer término es la energía de la configuración optimizada de la molécula de adsorbato relajada y ligada a la superficie limpia. El segundo término es la energía de la molécula de adsorbato optimizada en fase gaseosa (aislada) y el tercer término es la energía de la superficie optimizada. Con esta definición, se tiene que los valores negativos de  $E_a$  obtenidos son para las configuraciones estables.

En un comienzo se optimizaron las estructuras de cada molécula aislada: son los denominados “sistemas simples”:

- $\text{SO}_2$  sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$
- $\text{CH}_4$  sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$
- $\text{O}_2$  sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ .
- S sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$
- CO sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$
- $\text{CO}_2$  sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$

Utilizando los resultados correspondientes a las geometrías más estables de estos sistemas, se adsorbieron moléculas de otras especies químicas, son los llamados “sistemas compuestos”:

- $\text{SO}_2$  sobre  $\text{O}_2$  adsorbido previamente en  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , en estado molecular y disociativo
- $\text{CH}_4$  sobre  $\text{O}_2$  adsorbido previamente en  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ , en estado molecular y disociativo
- $\text{O}_2$  en estado molecular sobre  $\text{SO}_2$ , adsorbido previamente en  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$

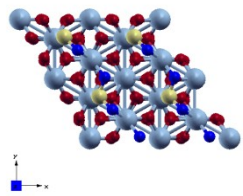
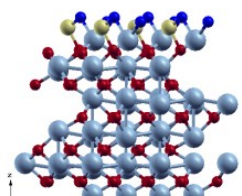
En una primera etapa, los trabajos fueron realizados mediante pseudopotenciales basados en la Aproximación de Densidad Local (LDA) **10,14**. Luego, con la finalidad de lograr una mayor precisión, se emplearon pseudopotenciales de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).

### III. RESULTADOS

#### Sistemas simples: adsorbato sobre sustrato

- $\text{SO}_2$  sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ : luego de generar la superficie limpia y la optimización de cada molécula aislada, se procedió a adsorber una molécula de  $\text{SO}_2$  sobre la misma, en diferentes posiciones y geometrías. En estudios previos **8** se encontró la geometría más estable, en base al método de pseudopotenciales LDA. Los resultados finales se muestran en la Tabla 2:

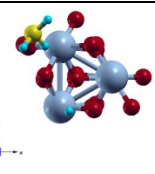
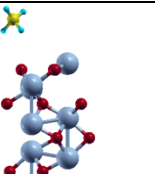
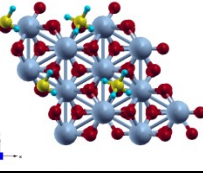
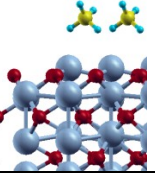
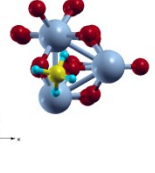
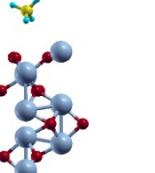
TABLA 2: GEOMETRÍA MÁS ESTABLE DEL SISTEMA SO<sub>2</sub> SOBRE Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, OPTIMIZADA EN EL FORMALISMO DFT+U, Y SU ENERGÍA DE ACTIVACIÓN. SUSTRATO: GRIS, CR; ROJO, O. ADSORBATO: AZUL, O; BLANCO, S.

E <sub>a</sub> (eV)	Geometría		D S-O <sub>ads</sub> (Å)	D S-Cr (Å)
	Plano X-Y	Plano X-Z		
-3.09			1.51	1.77

La adsorción de SO<sub>2</sub> en la superficie de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un proceso de quimisorción que implica la formación de especies sulfito e involucra a los átomos de oxígeno de la superficie: el átomo de azufre se une a un átomo de oxígeno de la superficie, mientras que los átomos de oxígenos del dióxido de azufre se unen a átomos de cromo.

- *CH<sub>4</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)*: se procedió a adsorber una molécula de CH<sub>4</sub> sobre dicha superficie, en diferentes posiciones y geometrías. Los resultados finales más estables resumidos en la Tabla. 3, no demuestran una adsorción del adsorbato sobre la superficie en estado molecular.

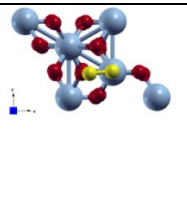
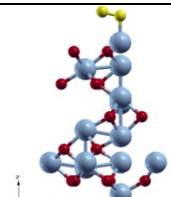
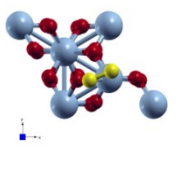
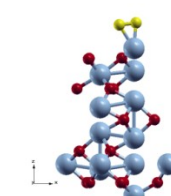
TABLA 3: GEOMETRÍAS MÁS ESTABLES DEL SISTEMA CH<sub>4</sub> SOBRE Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OPTIMIZADAS EN EL FORMALISMO DFT+U Y SUS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN. SUSTRATO: GRIS, CR; ROJO, O. ADSORBATO: CELESTE, H; AMARILLO, C.

E <sub>a</sub> (eV)	Geometría		D C-Cr <sub>sup</sub> (Å)	D H <sub>1</sub> -Cr <sub>sup</sub> (Å)	D H <sub>2</sub> -Cr <sub>sup</sub> (Å)
	Plano X-Y	Plano X-Z			
-0.02			5.25	5.84	5.44
-0.01			5.23	5.53	4.15
-0.01			3.78	4.75	4.12

- *Adsorción molecular de O<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)*: Los resultados más estables obtenidos para este sistema se muestran en la Tabla. 4 y en la Fig. 2. Se observa que los dos átomos de

la molécula de oxígeno se adsorben al mismo átomo de cromo de la superficie.

TABLA 4: GEOMETRÍAS MÁS ESTABLES PARA LA ADSORCIÓN MOLECULAR DE O<sub>2</sub> SOBRE CR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OPTIMIZADAS EN EL FORMALISMO DFT+U Y SUS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN. SUSTRATO: GRIS, CR; ROJO, O. ADSORBATO: AMARILLO, S

E <sub>a</sub> (eV)	Geometría		D O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> (Å)	D O <sub>1</sub> -Cr <sub>3</sub> (Å)	D O <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> (Å)
	Plano X-Y	Plano X-Z			
-0.48			1.21	3.05	2.14
-0.45			1.34	2.00	1.99

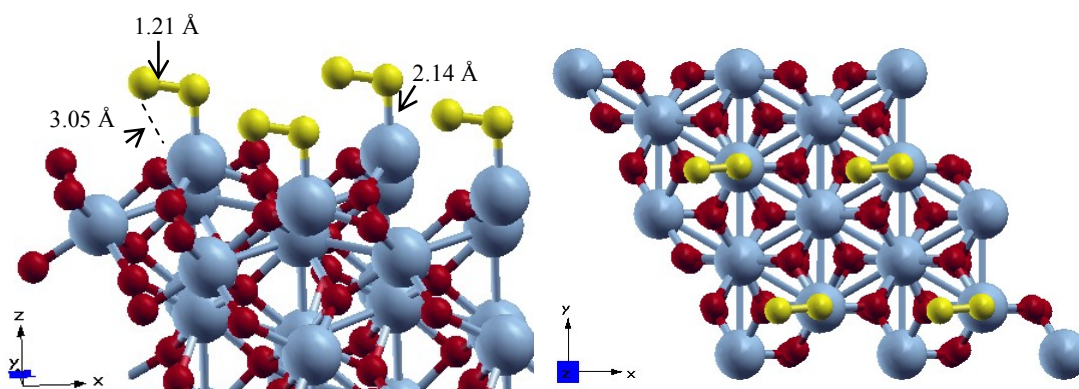
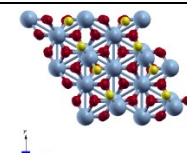
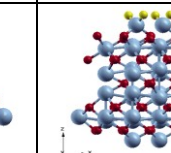


Figura 2. Detalles geométricos de la primera estructura indicada en la Tabla 4 (el código de colores es el mismo).

- *Adsorción disociativa de O<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001):* en este sistema, se dispuso los dos átomos de una molécula de O<sub>2</sub> sobre la superficie en estudio, para analizar la

estabilidad de la molécula de adsorbato. La configuración más estable en estado disociativo presenta ambos átomos de O<sub>2</sub> adsorbidos sobre un mismo átomo de cromo de la primera capa (ver Tabla 5 y Fig 3):

TABLA 5: GEOMETRÍA MÁS ESTABLE PARA LA ADSORCIÓN DISOCIATIVA DEL OXIGENO SOBRE CR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, OPTIMIZADA EN EL FORMALISMO DFT+U, Y SU ENERGÍA DE ACTIVACIÓN. SUSTRATO: GRIS, CR; ROJO, O. ADSORBATO: AMARILLO, O

E <sub>a</sub> (eV)	Geometría		D O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> (Å)	D O <sub>1</sub> -Cr <sub>3</sub> (Å)	D O <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> (Å)
	Plano X-Y	Plano X-Z			
-0.47			2.47	1.58	3.85

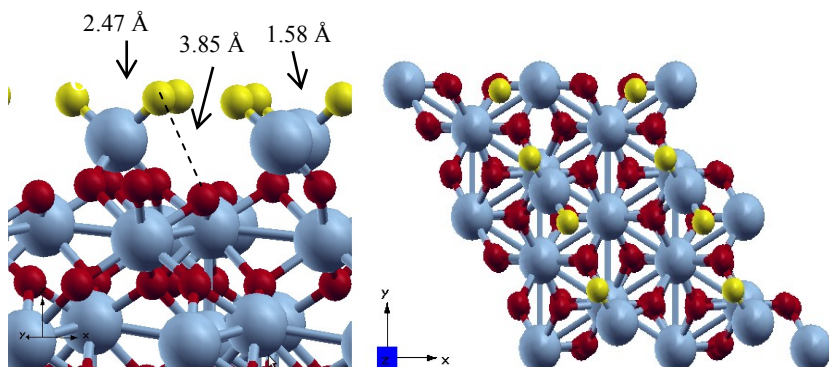


Figura 3. Detalles geométricos de la primera estructura indicada en la Tabla 5 (el código de colores es el mismo).

*S* sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001): se adsorbió un átomo de azufre sobre la superficie en 5 sitios: Sobre un átomo de cromo de la primera capa, obteniéndose una energía de adsorción de -0.59 eV, sobre un cromo de la tercera capa, y sobre el oxígeno de la segunda, la cuarta y la quinta capa **10**.

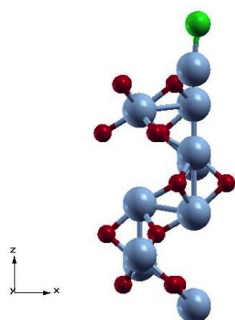


Figura 4. Estructura optimizada más estable del *S* adsorbido en la superficie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001). Sustrato: gris, Cr; rojo, O. Adsorbato: verde, *S*.

*CO* sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001): se procedió a adsorber una molécula de CO, obteniéndose un energía de adsorción de -2.33 eV **10**.

*CO*<sub>2</sub> sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001): luego se adsorbió una molécula de CO<sub>2</sub> en diferentes posiciones y geometrías. Se obtuvo un sistema más inestable que para el CO sobre la misma superficie, con una energía en la geometría más estable de -0.81 eV **5** (ver Fig. 5)

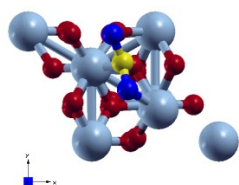


Figura 5. Estructura optimizada más estable del CO<sub>2</sub> adsorbido en la superficie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001). Sustrato: gris, Cr; rojo: O. Adsorbato: amarillo, C; azul, O.

### Sistemas complejos: adsorción de una especie sobre otra especie adsorbida previamente sobre sustrato

Luego de obtener las geometrías más estables para la adsorción de una molécula sobre la superficie catalítica, se procede a estudiar la adsorción de una de las especies en estudio sobre otra especie adsorbida previamente sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001). De este modo se analiza la interacción entre especies gaseosas en superficie, obteniéndose las energías de adsorción de las configuraciones más estables, junto con las longitudes de enlace, la variación de los ángulos formados entre los átomos de dichas especies, y los nuevos compuestos obtenidos luego de concluir las interacciones entre ellos.

- *CH*<sub>4</sub> sobre *O*<sub>2</sub> pre-adsorbido molecularmente en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001): se estudió la adsorción de una molécula de metano, sobre la geometría más estable para la adsorción de una molécula de *O*<sub>2</sub> sobre la superficie. No se encontró un resultado de geometría estable, por lo que el metano no se adsorbe sobre la molécula de *O*<sub>2</sub> adsorbida sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001).
- *CH*<sub>4</sub> sobre oxígeno pre-adsorbido en forma disociativa sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001): se dispuso, en diferentes posiciones, una molécula de *CH*<sub>4</sub> sobre oxígeno adsorbido en forma disociativa sobre el sustrato en estudio. Para este estudio se empleó, como en el caso anterior, la geometría más estable para la adsorción disociativa del oxígeno sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001). La disociación de metano en óxidos y metales tiene una barrera de activación de al menos 0.8 eV. Para estudiar la existencia de un estado disociado del metano en presencia de oxígeno pre-adsorbido la molécula de *CH*<sub>4</sub> se colocó directamente sobre el átomo de



oxígeno a una distancia de 2Å y se la fue acercando al mismo en forma discreta a lo largo del eje Z. En la geometría utilizada para la molécula de CH<sub>4</sub> tres enlaces C-H tenían una longitud de 1Å (correspondiente a la geometría estable de la fase gaseosa, mientras que el cuarto tenía una longitud de 1.4Å. Este último fue el enlace que se rompió durante la disociación. Se evaluaron 15 distancias diferentes. En cada

posición se analizó la existencia de un estado estable en el que la molécula se encontrara disociada. A una distancia de 1.02 Å (similar a la longitud de enlace C-H) se obtuvo la disociación de la molécula de metano, y la formación de especies OH y grupos metoxilo (-O-CH<sub>3</sub>) como se muestra en la Fig. 6:

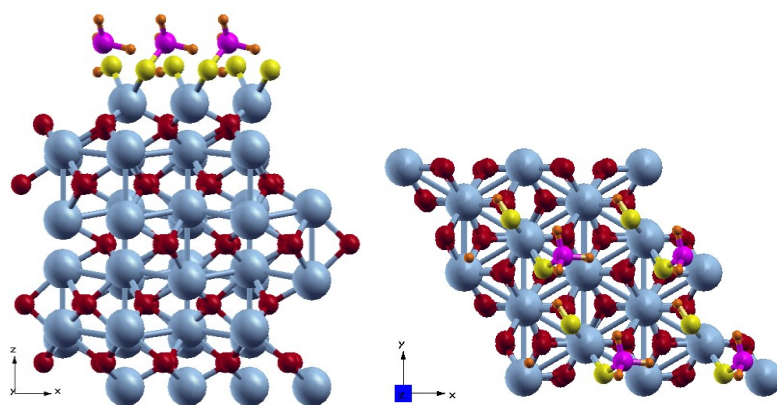


Figura 6. Geometría optimizada más estable del CH<sub>4</sub> sobre oxígeno pre-adsorbido en forma disociativa en la superficie Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Sustrato: gris, Cr; rojo, O. Adsorbatos: amarillo, O; rosa, C; naranja, H.

La geometría más estable tiene una energía de -1.79 eV. La energía siguiente encontrada es de -1.50 eV, cuya geometría de adsorción se muestra en la Fig 7.

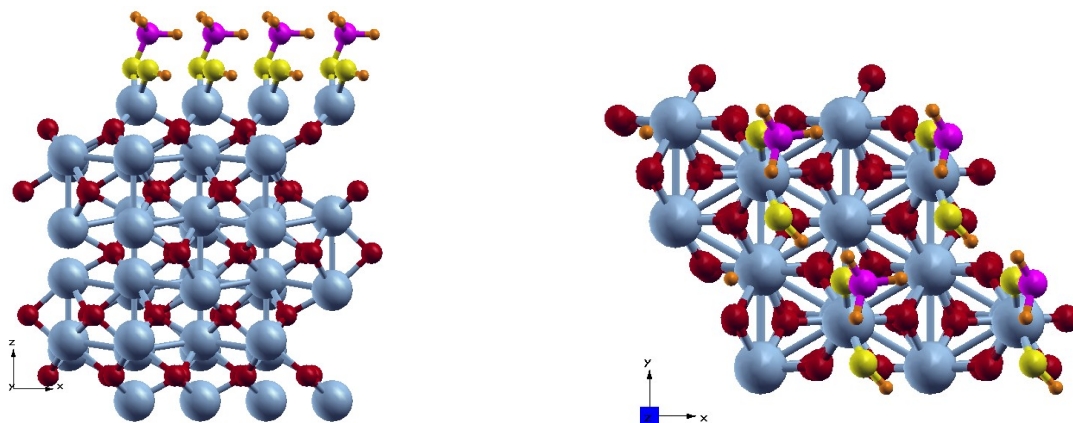


Figura 7. Geometría de adsorción ( $E_a = -1.50$  eV) del CH<sub>4</sub> sobre sobre oxígeno pre-adsorbido en forma disociativa en la superficie Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Sustrato: gris, Cr; rojo, O. Adsorbatos: amarillo, O; rosa, C; naranja, H.

CH<sub>4</sub> sobre SO<sub>2</sub>, adsorbido previamente en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001): En la geometría de adsorción más estable, con una energía de -0.28 eV, se obtiene la formación de un hidroxilo con un átomo de O de la tercera capa del sustrato, mientras que el azufre se une al grupo metilo

(CH<sub>3</sub>) y los oxígenos del SO<sub>2</sub> a los átomos de Cr de la superficie. La situación se muestra en la Fig. 8.

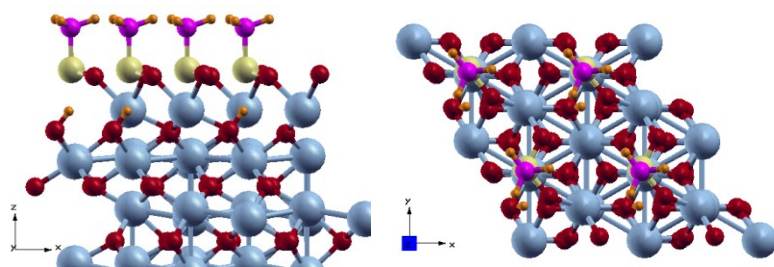


Figura 8. Geometría optimizada más estable del  $\text{CH}_4$  sobre  $\text{SO}_2$  previamente adsorbido en la superficie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001). Sustrato: gris, Cr; rojo, O. Adsorbatos: amarillo, O; rosa, C; naranja, H.

$\text{O}_2$  molecular sobre  $\text{SO}_2$ , adsorbido previamente en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001): Se obtuvo una energía de adsorción de -1.00 eV para la configuración más estable, la disociación del oxígeno da lugar a la formación de la especie  $\text{SO}_3$  en superficie.

Como en los casos anteriores, el  $\text{O}_2$  (con la geometría correspondiente a la configuración más estable en fase gaseosa) se colocó directamente sobre el  $\text{SO}_2$  y se lo fue

acercando en pasos discretos a lo largo del eje Z. En cada paso, se esperaba a la convergencia de los cálculos y se evaluaba la existencia de un estado disociado estable. Se evaluaron 15 distancias diferentes, la disociación de la molécula se obtuvo a una distancia de 1.3 Å.

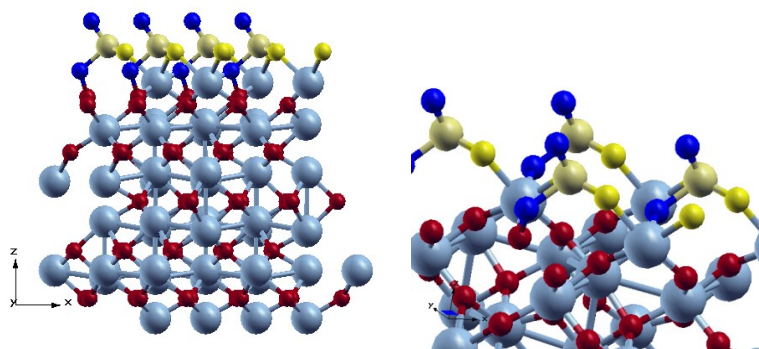


Figura 9. Geometría optimizada más estable del  $\text{O}_2$  sobre  $\text{SO}_2$  previamente adsorbido en la superficie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001). Sustrato: gris, Cr; rojo, O. Adsorbatos: amarillo, O proveniente del  $\text{O}_2$ ; blanco, S; azul, O proveniente del  $\text{SO}_2$ .

#### IV. CONCLUSIONES

El  $\text{CH}_4$  no se adsorbe sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001) de manera estable, la presencia de oxígeno adsorbido en forma molecular no favorece la adsorción. Sin embargo en presencia de dióxido de azufre u oxígeno atómico puede descomponerse dando lugar a la formación de especies hidroxilo, grupos metilo adsorbidos sobre átomos de azufre y/o grupos metoxilo ( $\text{R-O-CH}_3$ ).

El  $\text{SO}_2$  se adsorbe dando lugar a la formación de especies sulfito involucrando átomos de oxígeno superficiales o previamente adsorbidos. No se observa la formación de especies sulfato. La adsorción de  $\text{O}_2$  en presencia de  $\text{SO}_2$ , favorece la disociación del oxígeno para dar lugar a la formación de especies sulfito.

El  $\text{O}_2$  se adsorbe sobre este sustrato tanto en forma molecular como disociativa, prácticamente con la misma energía. En presencia de  $\text{SO}_2$ , el oxígeno se adsorbe disociándose y dando lugar a la formación de especies sulfito.

En un trabajo anterior **9** demostramos experimentalmente que la energía de activación de la reacción (3) es menor que la energía de activación de la

reacción (2) en condiciones estequiométricas. La presencia de  $\text{SO}_2$ , estaría activando la superficie del catalizador favoreciendo la disociación de oxígeno, y la descomposición de metano.

Estudios espectroscópicos FT-IR sobre muestras de catalizadores utilizados en las reacciones (2) y (3) nos permitieron identificar especies hidroxilo y metilo como las halladas en este trabajo, como así también productos de dehidrogenaciones adicionales del metano **10**. Estos resultados serán presentados en un trabajo posterior, junto con cálculos DFT adicionales.

La estabilidad de la molécula de oxígeno adsorbida sobre la superficie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puede estar afectando la interacción del  $\text{SO}_2$  en fase gaseosa con el oxígeno adsorbido y merece un estudio más detallado que será presentado en un trabajo posterior.

El tamaño de la celda utilizada en los cálculos, así como la existencia de condiciones de contorno periódicas simulan condiciones experimentales con un cubrimiento elevado de los adsorbatos. También los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, bajo condiciones que no pueden compararse directamente con las teóricas. Sin embargo



comparaciones previas sobre la desorción de SO<sub>2</sub> arrojan conclusiones confiables de cálculos basados en DFT+U **8**.

Por lo tanto concluimos que estos cálculos pueden proveer información útil sobre las etapas elementales de las reacciones (1) - (3) con el propósito de establecer el mecanismo de la reacción.

## V. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata y la Facultad de Química e Ingeniería "Fray Roger Bacon" de la Universidad Católica Argentina.

## VI. REFERENCIAS

- 1- G. A. Somorjai, Y. Li in "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis". Second Edition, John Wiley & Sons Inc. New Jersey, USA (2010).
- 2- D. W. Lee, B. R. Yoo. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20** 3947-3959 (2014).
- 3- J. Morettón in "Contaminación del Aire en la Argentina", Ed. Universo, Argentina (1996).
- 4- X. Liu, B. Lin, and Y. Zhang. *Journal of Cleaner Production*, **113** 133-143 (2016).
- 5- B.R. Gurjar, Khaiwal Ravindra, Ajay Singh Nagpure. *Atmospheric Environment* **142** 475-495 (2016).
- 6- I. Coria, S. Medina, I.R. Ramos, A.G. Ruiz, *Energiea* **1**, 49-65 (2003).
- 7- I. D. Coria, O. Carattoli, S. Hernandez Guiance, Y. Malik, *Energiea* **5**, 30-39 (2007).
- 8- V.A. Ranea, S.N. Hernandez, S. Medina, I.M. Irurzun, I.D. Coria, E.E. Mola, *Surface Science* **605** 489-493 (2011).
- 9- S. N. Hernandez Guiance, I. D. Coria, I. M. Irurzun, E. E. Mola, *Chemical Physics Letters* **660** 123-126 (2016).
- 10- S. N. Hernández Guiance. Estudio Teórico-Experimental de la Adsorción y Reducción Catalítica de SO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Presencia de CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> a Altas Temperaturas. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, (2016).
- 11- G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6** 15-50 (1996).
- 12- G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54** 11169-11186 (1996).
- 13- F. Maldonado, A. Stashans. *Surface Science* **647** 78-83 (2016).
- 14- M. Catti, G. Sandrone, G. Valerio, R. Dovesi, *J. Phys. Chem. Solids* **57** 1735-1741 (1996).
- 15- M.S.M. Barrera, J.F. Sanz, L. Alvarez, J. Odriozola, *Phys. Rev. B* **58** 6057-6062 (1998).
- 16- J. Cline, A. Rigos, T. Arias, *J. Phys. Chem. B* **104** 6195-6201 (2000).
- 17- X. Wang, J. Smith, *Phys. Rev. B* **68** 201402 (2003).
- 18- A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **70** 125426 (2004).
- 19- S. Shi, A. Wysocki, K. Belashchenko, *Phys. Rev. B* **79** 104404 (2009).
- 20- R. Wyckoff in "Crystal Structures", Second Edition Interscience, New York, 1965.
- 21- J. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** 5048-5079 (1981).
- 22- F. Rohr, M. Bäuer, H.-J. Freund, J. Mejias, V. Staemmler, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz, *Surf. Sci.* **372** L291-L297 (1997).