

Análisis DFT de la adsorción de PET en el proceso de glicolisis catalítica sobre ZnO dopado con Co y Mn

Gallegos María V.^{1*}, Fuentes Cynthia A.¹, Reimers Walter G.², Luna C. Romina², Sambeth Jorge¹, Damonte Laura C.³, Marchetti Jorge⁴, Juan, Alfredo²

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" CINDECA (Fac. Cs. Ex. UNLP – CONICET - CICPBA) 47 Nro. 257 (1900) La Plata, Argentina.

² Instituto de Física del sur (IFISUR) - Dpto. Física Universidad Nacional del Sur -UNS Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina

³ Instituto de Física La Plata IFLP (Fac. Cs. Ex. UNLP- CONICET) CC 67 (1900) La Plata, Argentina

⁴ Faculty of Science and Technology Norwegian University of Life Sciences, Drøbakveien 31, 1430 Ås, Norway

*gallegosmariavictoria@gmail.com

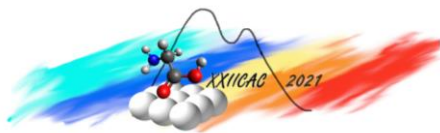
Palabras Claves: Momento magnético, Distancias de enlace, Sustitución

Resumen

En este trabajo se realiza un estudio computacional basado en la teoría DFT sobre la adsorción de polietilentereftalato (PET) en ZnO (0001) dopado con Co y Mn. Se observa que la incorporación de estos dopantes lleva a un incremento del momento magnético respecto a la superficie pristina, de $1.1 \mu_B$ a $16.6 \mu_B$ ($6.2 \mu_B$) en el caso de Co (Mn). La adsorción de PET se ve que mejora cuando se encuentra presente Mn en ZnO, mientras que la incorporación de Co en ZnO no mejora la adsorción, desde un punto de vista energético. Sin embargo, en las tres superficies estudiadas la adsorción la molécula es un proceso endotérmico. Por otro lado, se observa que la adsorción de PET lleva a reducción del momento magnético en ZnO y ZnO Co; un comportamiento opuesto ocurre cuando ésta se adsorbe sobre ZnO Mn. Finalmente, se observa un aumento de las longitudes de enlace Zn-O y Mn-O luego de la adsorción de PET sobre la superficie ZnO Mn.

Abstract

This work presents a DFT study about the effect of Co and Mn, as dopant on ZnO (0001), in the polietilentereftalato (PET) adsorption. The incorporation of these dopants leads an increase in the magnetic moment (μ) respect to ZnO pristine. The Co (Mn) increases magnetic moment from $1.1 \mu_B$ to $16.6 \mu_B$ ($6.2 \mu_B$). The PET adsorption is improved when there are Mn atoms in ZnO, and the Co atoms presence not improve the PET adsorption. Nevertheless, in the three studied surfaces the molecule adsorption is an endothermic process. In addition, the results show that after PET adsorption the magnetic moment decreases in the case of ZnO and ZnO Co; whereas the opposite behavior is obtained for Zn O Mn surface. Finally, the results show that after PET adsorption on ZnO Mn surface, the Zn-O and Mn-O bonds lengths are increase.



Introducción

El Polietilentereftalato (PET) es un polímero termoplástico lineal que pertenece a la familia de los poliésteres. Por su naturaleza semicristalina se hace apto para la fabricación de fibras, películas, botellas, entre otros [1]. Debido a la creciente tendencia del empleo tanto de botellas y envases, el reciclado de PET se ha convertido en la actualidad en un tema de gran importancia [2]. Dentro del reciclado químico, la glicólisis, reacción de transesterificación entre el diol y los grupos éster de la molécula de PET, ha sido estudiada a temperaturas entre 150 y 200 °C utilizando diferentes catalizadores con el objetivo la obtención del monómero bis- (2-hidroxietil) tereftalato (BHET), el cual se puede utilizar fácilmente en la producción de PET virgen [3]. Catalizadores, tales como acetato de zinc, óxidos de Fe, polioxometalatos, líquidos iónicos, espinelas de CoMn y MnZn y óxidos de Zn y Co reciclados de pilas alcalinas y baterías ión-Li respectivamente [4-9] han sido evaluados en función de la producción del BHET.

El presente trabajo tiene por objetivo analizar el proceso de adsorción de PET, primera etapa del proceso catalítico de glicólisis, sobre ZnO dopado con Co y Mn mediante cálculos ab initio basados en la teoría DFT.

Metodología

Se estudiaron los sistemas ZnO (wurtzita) puro y dopado con 3% de cobalto y manganeso, ZnO X (X=Co, Mn). En los sistemas ZnO X se reemplazaron cuatro átomos de Zn por Co o Mn en diferentes capas de la superficie. Solo se presentan en la sección resultados, aquellos sitios en los cuales la adsorción de PET (C₁₀H₈O₄) es energéticamente favorable. En el caso de Co se observa que la adsorción de la molécula mejora cuando hay dos átomos de Co en la primera capa y dos átomos Co segunda capa de la superficie; en el caso del Mn como dopante, dicha adsorción mejora cuando los cuatro átomos de Mn se encuentran en la primera capa (ver Figura 1). Los cálculos se realizaron utilizando la teoría DFT implementada por el código VASP, el cual utiliza un modelo periódico y una base de ondas planas [10]. En todos los casos se relajan las capas externas de las superficies y se considera la aproximación DFT+U, con un valor de U_{eff} = 7.5, 3 y 4 eV para Zn, Co y Mn, respectivamente. Se utiliza el corte (0001) de ZnO, la celda unidad utilizada tiene los siguientes parámetros de red: $a = b = 3.243 \text{ \AA}$, $c/a = 1.605$ y $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 60^\circ$; para el modelado de la adsorción de la molécula PET en ZnO y ZnOX, la súpercelada tiene 4 celdas unidades en las direcciones a y b , mientras que el vacío en la dirección c es de 18.351 Å. La energía de corte que asegura la convergencia es de 400 eV y la grilla de puntos k es de 6x6x1. Además, cálculos spin-polarizados son considerados en todos los sistemas. Se calcularon las energías de adsorción de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E(\text{ZnOX} + \text{PET}) - E(\text{ZnOX}) - E(\text{PET})$$

Siendo $E(\text{ZnOX} + \text{PET})$, la energía del sistema luego de la adsorción de PET; $E(\text{ZnOX})$, la energía de la superficie sin PET y $E(\text{PET})$, la energía de la molécula aislada.

Resultados

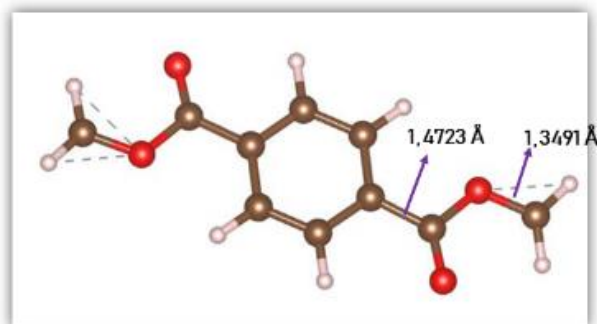
En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos de momento magnético (μ) de los sistemas, antes y después de la adsorción de PET, y las energías de adsorción de la molécula sobre cada superficie considerada. La molécula PET aislada presenta un momento magnético de 2.0 μ_B , mientras que la superficie ZnO pristina posee un momento magnético de 1.1 μ_B . La incorporación de Co y Mn conduce a un incremento importante de μ respecto a la superficie pristina, independientemente de la localizaciones del Co y Mn.

La adsorción de PET sobre ZnO y ZnO Co provoca una disminución de μ , lo contrario ocurre cuando se adsorbe sobre ZnO Mn. Respecto a la energía de adsorción se puede notar que en todos los casos estudiados, la adsorción de PET es un proceso endotérmico. La incorporación de Mn mejora considerablemente la adsorción de la molécula, no siendo así en el caso de Co como dopante.

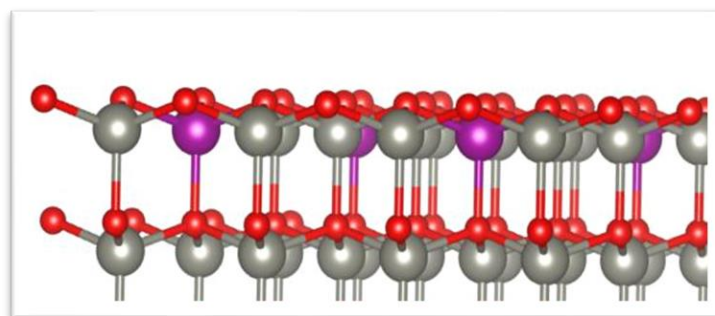
Tabla 1: Energía de adsorción (E_{ads}) y momento magnético (μ) de cada sistema estudiado.

	PET	Superficies Prístinas			Adsorción PET en		
		ZnO	ZnO Co	ZnO Mn	ZnO	ZnO Co	ZnO Mn
$E_{ads}(eV)$	-	-	-	-	-8.2	-5.1	-10.8
$\mu (\mu_B)$	2.0	1.1	16.6	6.2	0.0	15.0	16.6

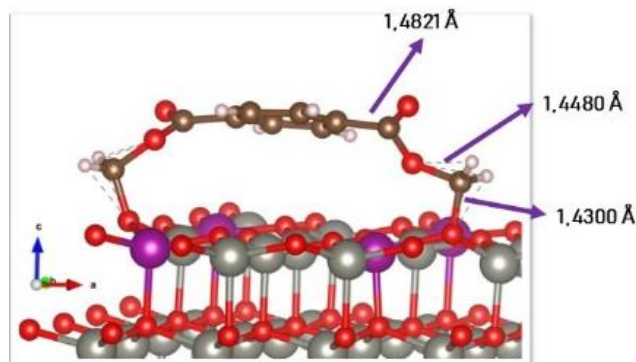
En la Figura 1 se presenta una unidad monomérica de PET ($C_{10}H_8O_4$) aislada, la superficie ZnO Mn y la adsorción de la molécula sobre la superficie mencionada. El análisis de las longitudes de enlace muestra que se producen cambios tanto dentro de la molécula como en la superficie ZnO Mn. Antes de la adsorción de PET los enlaces Zn-O (Mn-O) tienen una distancia de 1.90 Å (1.85 Å), luego de la adsorción de la molécula, dichos enlaces se incrementan un 8 % (4 %). Respecto a los enlaces de la molécula, se observa que hay un debilitamiento en el enlace C-O de la misma y aparece un nuevo enlace C-O, donde el átomo un átomo de C se enlaza con un átomo de O de la superficie.



(a)



(b)



(C)

Figura 1. (a) Unidad monomérica de PET aislada, (b) superficie ZnO Mn antes de la adsorción de PET y (c) adsorción de PET sobre ZnO Mn.

Conclusiones

Los resultados muestran que la incorporación de Co y Mn en ZnO incrementa de manera considerable el momento magnético respecto a la superficie pristina. La adsorción de PET, desde el punto de vista energético, se da en el siguiente orden: ZnO Mn > ZnO > ZnO Co. Luego de la adsorción de PET, se observa una reducción en momento magnético cuando se adsorbe en ZnO y ZnO Co; mientras que un importante aumento de esta magnitud se obtiene en el caso de ZnO Mn. Por otro lado, se observa que en la adsorción de PET en ZnO Mn se produce un debilitamiento en los enlaces Zn-O y Mn-O de la superficie, así como también en los enlaces C-O de la molécula PET.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET, UNS y UNLP por el financiamiento de los proyectos

Referencias

- [1] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I. P. S. Ahuja, L. Feo, F. Fraternali; *Compos. Part B Eng.* (2016) 1–14.
- [2] M. Khoonkari, A. H. Haghighi, Y. Sefidbakht, K. Shekoohi, A. Ghaderian; *Int. J. Polym. Sci.* (2015).
- [3] H. Wang, Y. Liu, Z. Li, X. Zhang, S., Zhang, S., Y. Zhang, *Eur. Polym. J.* 45, 1535–1544.
- [4] S. Jin, J. Jeong, S. Son, K. Lee, B. Choi, *Mater. Today Commun.* 26 (2021) 101857
- [5] Y. Cha, Y. Park, D. Kim, *RSC Advances* 11 (2021), 16841-16848
- [6] P. Fang, B. Liu, J. Xu, Q. Zhou, S. Zhang, J. Ma, X. Lu, X., *Polym. Degrad. Stab.* 156, (2018) 22–31.
- [7] A. Al-Sabagh, F. Yehia, G. Eshaq, G., A. El Metwally, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 12474–12481
- [8] M. Imran, D. Kim, W. Al-Masry, A. Mahmood, A. Hassan, S. Haider, Sh. Ramay, *Polymer Degradation and Stability*, 98, (2013) 904-915
- [9] C. Fuentes, M. Gallegos, J. García, J. Sambeth, M. Peluso, *Waste Biomass Valorization* 11 (2020), 4991-5001
- [10] <https://www.vasp.at/>