

# Estudio del potencial de interacción del fenol con grafito y materiales carbonosos

Odetti, Héctor S. <sup>(1)</sup>; Bottani, Eduardo J. <sup>(2)</sup>

(1) Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, UNL, Casilla de Correo 242 (3000) Santa Fe, Argentina. E-mail: hodetti@fbc.unl.edu.ar

(2) Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP-CIC-CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4 (1900) La Plata, Argentina.

TE: 0221-425-9730; FAX: 0221-425-4642. E-mail: ebottani@inifta.unlp.edu.ar

**RESUMEN:** En este trabajo se presenta una descripción completa de los potenciales de interacción del fenol con el grafito y con materiales carbonosos amorfos. Estos potenciales son los que se utilizan en la realización de simulaciones numéricas de este sistema por el método de Monte Carlo. La molécula de fenol es representada como un conjunto de 13 sitios de interacción centrados en los átomos que la componen. El momento dipolar de la molécula de fenol es aproximado mediante la colocación de cargas parciales sobre cada uno de los átomos de la molécula.

Palabras claves: interacción - fenol - grafito - Monte Carlo.

**SUMMARY:** A complete description of the interaction potentials for phenol molecules adsorbed on the basal plane of graphite and amorphous carbonaceous materials are presented in this paper. The potential functions are employed in Monte Carlo numerical simulations. Phenol molecule is modeled as a collection of 13 Lennard-Jones interaction sites. The dipole moment of phenol molecule is approximated by placing electrostatic charges on each atom of the molecule.

Key words: interaction - phenol - graphite - Monte Carlo.

## Introducción

El estudio del proceso de adsorción del fenol y especies derivadas de él es importante desde el punto de vista básico como aplicado (1-22). En efecto, uno de los contaminantes más comunes presentes en efluentes líquidos es el fenol y sus derivados. Uno de los métodos utilizados para su separación de la solución es el de adsorción física sobre carbones activados. Lamentablemente los materiales carbonosos, que incluyen a los carbones activados, no son sistemas fácilmente caracterizables y aún no hay más que clasificaciones empíricas de los mismos. Todos los estudios a los que se hace referencia (1, 22) fueron realizados empleando carbones activos no caracterizados, por lo que son más bien de carácter empírico que básicos. Las simulaciones

numéricas han probado ser una herramienta idónea para el estudio de sistemas complejos debido a que el investigador puede controlar todas las variables del sistema. En particular, en el caso que nos ocupa, adsorción de fenol, dada la complejidad de la molécula, las interacciones específicas presentes entre ellas y entre las moléculas y el sólido, y las características del sólido, resulta conveniente realizar un estudio teórico previo a cualquier experimento. Es importante señalar que hasta el momento hay solamente publicado un estudio mediante simulaciones numéricas con un alto grado de detalle en la descripción del sistema (23). A los fines del análisis, se decidió tomar como sistema de referencia al fenol adsorbido sobre el plano basal del grafito. En cualquier simulación numérica hay variables consideradas fundamentales, entre las que se pueden mencio-

nar: las estructuras del sólido y de la molécula del adsorbato y los potenciales a través de los cuales interactúan. En este trabajo se presenta un análisis detallado de estos potenciales y las características que confieren al sistema en estudio.

Los potenciales de interacción utilizados son del tipo Lennard-Jones con exponentes 6 y 12 para las fuerzas atractivas y repulsivas respectivamente, o sus modificaciones, todo en el marco de la aproximación de aditividad de los potenciales. Los potenciales de Lennard-Jones, además de ser sencillos, han probado ser apropiados para describir las interacciones en este tipo de sistemas (24). En algunos casos los resultados obtenidos de las simulaciones no se adecuan a los experimentales, debido a que no es válida la aproximación de aditividad de los potenciales y los efectos de interacciones entre varios cuerpos («many body effects») son importantes (25).

### Modelo de la molécula de fenol

Tal como se indicó al comienzo, para realizar cualquier cálculo de la interacción entre fenol y algún sólido es necesario hacer un modelo que describa a esta molécula. La primera aproximación a la que usualmente se recurre es asumir que la molécula es esférica. Aunque esta aproximación no es totalmente correcta, en muchos casos produce resultados aceptables. Sin embargo, el grado de simplicidad computacional y teórica logrado mediante este tipo de aproximaciones conduce a la pérdida de información respecto de efectos originados en posibles orientaciones del adsorbato sobre la superficie del sólido. Esto es particularmente relevante cuando el adsorbato es poliatómico. En el otro extremo, se encuentra la solución exacta que obviamente es extremadamente compleja pues implica la utilización de descripciones mecánico cuánticas tanto de las moléculas del adsorbato, del sólido, como también de sus respectivas interacciones. En un punto intermedio se encuentra el modelo que se utiliza en este trabajo. El mismo consiste en suponer que la molécula es rígida, que se halla en una conformación determinada y cada átomo de la misma constituye un centro o sitio de interacción. De esta forma es posible analizar los posibles efectos de la orientación relativa entre el adsorbente y el adsorbato. Para representar el momento dipolar de la molécula de fenol se recurrió al cálculo mecánico cuántico que permite estimar las densidades de carga que hay

sobre cada átomo. Para este fin se utilizó el método AM1 (método semiempírico de cálculo estándar en mecánica cuántica implementado en la mayoría del software comercial disponible, como el Gaussian) con 34 orbitales, lo que produce un momento dipolar de 1.23 D que se aproxima mucho al valor experimental (1.45 D). Este hecho permite asegurar que la estructura de la molécula de fenol utilizada en las simulaciones reproduce tanto la geometría como las interacciones electrostáticas de esta molécula. De todos modos, es conveniente aclarar que el valor del momento dipolar no afecta los resultados obtenidos en este trabajo pues se refieren al caso en que hay una sola molécula adsorbida.

### Potenciales de interacción adsorbente – adsorbato

En general, el uso de los potenciales de Lennard-Jones implica que se deben calcular las interacciones entre una molécula adsorbida dada y todos los átomos que constituyen el sólido. Este tipo de potencial resulta de sumar dos contribuciones a la energía total de interacción, una atractiva y la otra repulsiva, y la forma matemática resultante es la que se muestra en la Ecuación 1:

$$U_{\epsilon_s}(r) = 4 \epsilon_s \left[ \left( \frac{\sigma_{gs}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{gs}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

donde  $r$  es la distancia de separación entre las partículas,  $\sigma_{gs}$  es el parámetro de distancia o diámetro de colisión y  $\epsilon_{gs}$  es el parámetro de energía e indica el valor de la misma en el mínimo. Dado que la energía de interacción disminuye con la distancia de separación entre la molécula y el sólido, una primera simplificación consiste en determinar la distancia a la cual estas interacciones ya no son significativas. A esta distancia se la denomina distancia de corte o distancia de truncado del potencial. La ventaja de adoptar un potencial truncado consiste en la reducción del número de interacciones a calcular durante la ejecución del programa de simulación y el resultado se corrige al final del cálculo aplicando lo que se conoce como corrección de campo medio. Éste es el método que utilizamos para el caso de los materiales carbonosos amorfos. En la Tabla 1 se indican los parámetros de interacción utilizados para

ambas superficies. Este conjunto de parámetros debe tomarse como una primera aproximación, pues no han sido confirmados mediante estudios experimentales y es bien conocido que las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot pueden producir valores con algún margen de error.

### Potencial fenol - grafito

En algunos casos en que la simetría del sólido adsorbente lo permite, es posible obtener una función analítica que describe al potencial de interacción adsorbato-adsorbente. Este método fue desarrollado por Steele (26) utilizando las propiedades de simetría de la estructura del plano basal del grafito lo que le permite representar al potencial de interacción entre una molécula y el sólido como una función de la altura a la cual se encuentra esta molécula. La función resultante es una serie de Fourier (Ecuación 2):

$$U_{gs}(\mathbf{r}) = \sum_g w_g(z) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (2)$$

donde  $U_{gs}$  es la energía de interacción de una molécula o átomo con el sólido cuando se hallan separados por una distancia  $r$ . Los términos  $w_g(z)$  son los coeficientes de Fourier;  $\tau$  es un vector bidimensional cuyo origen se encuentra en el centro de inversión de simetría de manera que  $w_g(z) = w_{-g}(z)$  y por lo tanto  $U_{gs}(\mathbf{r})$  es real. Una vez calculados los coeficientes de la serie de Fourier se obtiene el siguiente resultado para un potencial de Lennard-Jones [6,12]:

$$\frac{U_{gs}(\mathbf{r}, \alpha)}{\epsilon_{gs}} = \frac{2\pi}{a_s} \left[ \frac{2}{5} \frac{\sigma_{gs}^{12}}{z^6} - \frac{\sigma_{gs}^6}{z^3} \right] + \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \left[ \frac{\sigma_{gs}^{12}}{30} \left( \frac{z}{z_g} \right)^6 \kappa_6(\mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\tau}) - 2\sigma_{gs}^6 \left( \frac{z}{z_g} \right)^3 \kappa_3(\mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\tau}) \right] \quad (3)$$

donde  $\alpha$  indica el plano del sólido que se está considerando;  $a_s$  es el área de la celda unitaria que define la superficie;  $\sigma_{gs}$  y  $\epsilon_{gs}$  son los parámetros del potencial de Lennard-Jones;  $K_g(\mathbf{g}z\alpha)$  son las funciones de Bessel modificadas de segunda especie. El primer término entre llaves es el resultado de integrar el potencial sobre el plano  $\alpha$  del sólido; los términos de la sumatoria representan la parte periódica del potencial de la superficie asociada a los distintos sitios que se pueden distinguir sobre ella. En la Figura 1 se muestra la energía potencial de una mo-

lécula de fenol adsorbida sobre el grafito cuando el plano molecular es paralelo a la superficie. En dicha figura se puede observar, en primer lugar, la simetría de la superficie del plano basal del grafito. También se observan los tres tipos principales de sitios de adsorción: el centro de cada hexágono de carbono (C), valles en la Figura 1; el punto medio sobre la línea del enlace entre dos carbonos (S), pasos entre los valles; y en tercer lugar se encuentra el sitio localizado sobre un átomo de carbono (T), que corresponde a las cumbres observadas en la Figura 1. La diferencia de energía entre cada uno de estos sitios dará una indicación de la barrera de energía que deberá superar una molécula para moverse libremente sobre la superficie afectando, en consecuencia, la difusión superficial del adsorbato. La energía potencial de una molécula de fenol es también dependiente de la orientación que presenta esta molécula con respecto a la superficie. En la Figura 2 se comparan las curvas de energía potencial para tres orientaciones posibles; en primer lugar la molécula paralela a la superficie, en segundo lugar la molécula con el plano molecular perpendicular a la superficie y el grupo OH próximo al plano del grafito, y finalmente la tercera orientación es con el plano molecular perpendicular a la superficie pero el grupo OH alejado de la misma. Estas tres orientaciones representan los casos extremos o límites. En la Figura 2 se observa cómo cambia el valor del mínimo de la energía y, al mismo tiempo, cómo se desplaza hacia distancias mayores; desde ca. 2.8 Å para la primera orientación se pasa a 6.3 Å cuando el grupo oxidrilo apunta en dirección a la superficie, hasta llegar a ca. 9.0 Å para la última orientación. Estos cambios van acompañados de un cambio en la energía del mínimo muy importante. Como es de esperar, la energía para la molécula en posición paralela a la superficie (-48 kJ/mol) es mucho menor que para la molécula vertical sobre la superficie, tanto si el grupo oxidrilo está cerca de la superficie (-18 kJ/mol) como si está alejado de la misma (-12 kJ/mol). Este resultado no constituye un valor totalmente inesperado, dado que en dicha orientación (molécula paralela a la superficie) se maximiza la interacción adsorbente - adsorbato.

Debido a la simetría tanto del sólido como del adsorbato se espera que haya variaciones periódicas de la energía potencial a medida que la molécula adsorbida rota, es decir, cambia de orientación sobre la superficie. Estos cambios de energía se mues-

tran en la Figura 3 para los tres tipos de sitios normalmente considerados en el grafito. Las formas de las curvas obtenidas son perfectamente explicables si se tienen en cuenta las distancias relativas de los átomos del adsorbato con respecto a la superficie y cómo cambian a medida que se rota la molécula. Es evidente que el mínimo de energía corresponde para la molécula adsorbida en un sitio S y con el grupo OH dirigido en dirección a un carbono del sólido tal como se muestra en el esquema de la Figura 4.

Resulta interesante conocer cómo se distribuye la energía potencial entre los átomos que componen a la molécula de fenol. Los resultados que se obtengan darán una idea más precisa sobre las interacciones específicas de las moléculas del adsorbato con el sólido. Un análisis detallado de las curvas de energía potencial mostradas en la Figura 3, mediante la descomposición de cada curva en sus distintas componentes, revela que la contribución a la energía total de los átomos de carbono del fenol es de aproximadamente 64% del total, siendo constante para todas las orientaciones mostradas. La contribución de los átomos de hidrógeno constituye un 24% del total y también es constante para todas las orientaciones. La contribución del átomo de oxígeno constituye el 11-12% restante y cambia apreciablemente a medida que se rota la molécula de fenol sobre la superficie. Esta situación se repite para todos los sitios. En la Figura 5 se muestran las curvas obtenidas para la variación porcentual de la contribución de la interacción oxígeno – carbono sobre cada tipo de sitio. Este resultado muestra que la orientación de la molécula estará definida por la interacción del oxígeno con los átomos de la superficie. Este efecto será mayor si, como ocurre en los materiales reales, hay presentes en la superficie impurezas de tipo carboxílico o aldehídicas que interactúan más fuertemente con los átomos oxígeno.

### Potencial fenol – carbón amorfo

Cuando la superficie adsorbente no presenta ningún tipo de simetría, no es posible aplicar ninguna de las soluciones que se indicaron anteriormente y debe simplemente utilizarse la función para la energía potencial dada por la Ecuación 1. Para representar la superficie de un material carbonoso amorfo hemos empleado el modelo de Bernal modificado tal

como ha sido descrito en trabajos previos (27). Dadas las características de este modelo, la superficie resultante es totalmente amorfa y la energía potencial de un adsorbato cambia en forma aleatoria de un punto a otro de la superficie. En la Figura 6 se muestra el mapa de energía potencial obtenido para una molécula de fenol. La primera observación que puede hacerse es la notoria falta de cualquier tipo de variación periódica del potencial sobre este tipo de superficie (comparar Figuras 1 y 6). En segundo lugar la energía potencial de una molécula adsorbida sobre este material es aproximadamente un 30-40% mayor que la correspondiente a la superficie del plano basal del grafito. Este hecho deberá inducir variaciones en la estructura de la fase adsorbida.

Para finalizar, se debe puntualizar que un aspecto no tratado en este trabajo pero que también debe tenerse en cuenta es el efecto de las interacciones entre las moléculas adsorbidas en la orientación que éstas adoptan sobre la superficie. A medida que la densidad de la fase adsorbida aumenta, las interacciones entre moléculas del adsorbato aumentan y, tal como ocurre en otros casos estudiados, constituyen hasta un 50% de la energía de adsorción.

### Conclusiones

La conclusión más importante que puede extraerse de los resultados obtenidos en este trabajo se refiere a la posible estructura de la fase adsorbida. La energía de adsorción del fenol con el grafito es baja o al menos no lo suficientemente grande como para que el sólido imponga su estructura a la fase adsorbida a temperaturas moderadas. Es de esperar entonces que la fase adsorbida resulte desordenada y no en registro con el sólido. Este hecho hace que los valores de la superficie ocupada por una molécula propuestos en la literatura, a partir de modelos moleculares, no sean correctos.

Los mapas de energía obtenidos muestran que los potenciales de interacción gas – sólido empleados son adecuados y a partir de estimaciones experimentales confiables los valores de energía potencial están de acuerdo con lo esperado. La capacidad de adsorción del carbón amorfo es mucho mayor que la del grafito a juzgar por la diferencia en la energía de adsorción obtenida.

## Agradecimientos

EJB es Profesor Asociado (DE) de la Facultad de Ingeniería de la UNLP e Investigador Independiente de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC). Este trabajo ha sido financiado por CONICET (PID: 0488); UNLP (Proyecto 11-X223) y CIC (subsídios personales a investigadores). Este trabajo ha sido en parte realizado durante las visitas realizadas por EJB como Profesor Visitante a la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la UNL.

## Bibliografía

- 1- Marsh, H.; Heintz, E.A. and Rodríguez-Reinoso, F., 1997. «Introduction to Carbon Technologies». Ed. Universidad de Alicante, España.
- 2- Charcosset, H. and Nickel-Pepin-Donat, B., 1990. «Advanced Methodologies in Coal Characterization». Ed. Elsevier
- 3- Meidl, J. A.; "Responding to changing conditions: how powdered activated carbon systems can provide the operational flexibility necessary to treat contaminated groundwater and industrial wastes". Carbon 1997, 35:1207
- 4- Bernardo, E.C.; Egashira, R. and Kawasaki, J.; "Decolorization of molasses' wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse". Carbon 1997, 35:1217
- 5- Otowa, R.; Nojima, Y. and Miyazaki, T.; "Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification". Carbon 1997, 35:1315
- 6- Rivin, D. and Kendrick, C.E.; "Adsorption properties of vapor-protective fabrics containing activated carbon". Carbon 1997, 35:1295
- 7- Toles, C.A.; Marshall, W.E. and Johns, M.M.; "Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds". Carbon 1997, 35:1407
- 8- Khan, A.R.; Al-Bahri, T.A. and Al-Haddad, A.; "Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions". Carbon 1997, 31:2102
- 9- W. Rudzinski, W.A. Steele and G. Zgrablich (Eds.). "Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces", 1997. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 104. Elsevier
- 10- Radovic, L.R.; Silva, I.F.; Ume, J.I.; Menéndez, J.A.; León y León, C.A. and Scaroni, A.W. 1997. "An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons". Carbon; 35:1339
- 11- Halhouli, K.A.; Darwish, N.A. and Al-Jahmany, Y.Y.; "Effects of Temperatura and Inorganic Salts on the Adsorption of Phenol from Multicomponent Systems onto a Decolorizing Carbon". Separation Sci. and Technol. 1997, 32:3027
- 12- Magne, P. and Walker, P.L.; "Phenol adsorption on activated carbons: Application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol". Carbon 1986, 24:101
- 13- Edgehill, E.U. and Lu, G.Q.; "Adsorption characteristics of carbonized bark for phenol and pentachlorophenol". J. Chem. Technol. Biotechnol. 1998, 71:27
- 14- Ravi, V.P.; Jasra, R.V. and Bhat, T.S.G.; "Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K". J. Chem. Technol. Biotechnol. 1998, 71:173
- 15- Pashalidis, I. and Theocharis, C.R.; "The effect of sorbed toluene on the surface properties of calcium hydroxide". J. Chem. Technol. Biotechnol. 1998, 71:223
- 16- Vandevivere, P.C.; Bianchi, R. and Verstraete, W.; "Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emergin Technologies". J. Chem. Technol. Biotechnol. 1998, 72:289
- 17- Matos, J.; Laine, J. and Herrmann, J-M.; "Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon". Appl. Catal. B: Environmental 1998, 18:281
- 18- O'Dea, A.R.; Smart, R. and Gerson, A.R.; «Molecular modeling of the adsorption of aromatic and aromatic sulfonate molecules from aqueous solutions onto graphite». Carbon 1999, 37:1133
- 19- László, K.; Bóta, A.; Nagy, L.G. and Cabasso, I.; "Porous carbon from polymer waste materials". Colloids and Surfaces A 1999, 151:311
- 20- Nevskaia, D.M.; Santianes, A.; Muñoz, V. and Guerrero-Ruiz, A.; "Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study". Carbon 1999, 37:1065
- 21- Teng, H. and Hsieh, C.; "Liquid-phase adsorption of phenol by activated carbons prepared from bituminous coals with different oxygen contents". J. Chem. Technol. and Biotechnol. 1999, 74:123
- 22- Katsanos, N.A.; Arvanitopoulou, E.; Roubani-Kalantzopoulou; F. and Kalantzopoulos, A.; "Time Distribution of Adsorption Energies, Local Monolayer Capacities, and Local Isotherms on Heterogeneous Surfaces by Inverse Gas Chromatography". J.Phys. Chem. B 1999,103:1152
- 23- Bertocini, C.; Odetti, H.S. and Bottani, E.J.; "Computer Simulation of Phenol Physisorption on Graphite"; Langmuir, 2000; en prensa.
- 24- Bottani, E.J.; "Computer Simulation of Ethylene Physisorption on Graphite". Langmuir 1999, 15:5574
- 25- Mahanty, J. and Ninham, B.W., 1976, "Dispersion Forces". Academic Press.

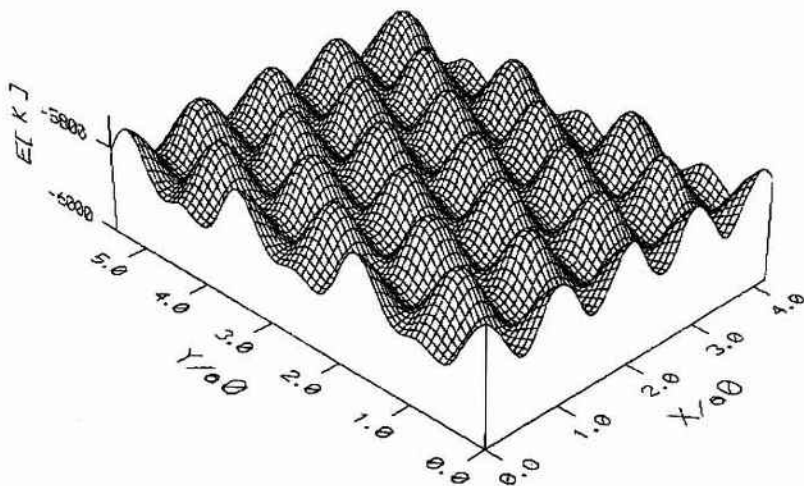


- 26- Steele, W. A., 1974, Topic 14, Vol. 3, "The Interaction of Gases With Solid Surfaces" in The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. Pergamon Press.
- 27- Cascarini de Torre, L.E. and Bottani, E.J.; "Surface Structure of Carbonaceous Materials". Langmuir 1995, 11:221.

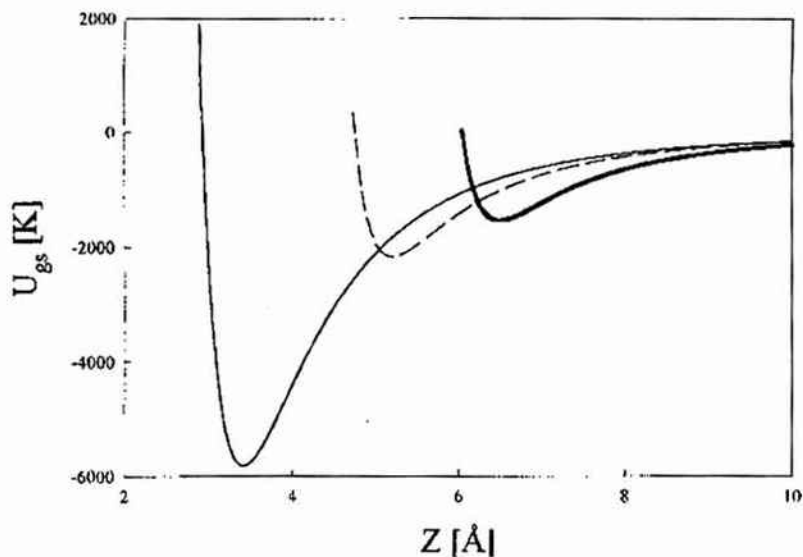
**Tabla 1:** Parámetros de interacción gas – sólido para fenol / grafito y fenol / carbón amorfo.

Par	$\epsilon_{\parallel}$ [K]	$\sigma_{\parallel}$ [Å]
C(fenol) - C(grafito)	31.6	3.525
O(fenol) - C(grafito)	45.8	3.16
H(fenol) - C(grafito)	18.33	3.10

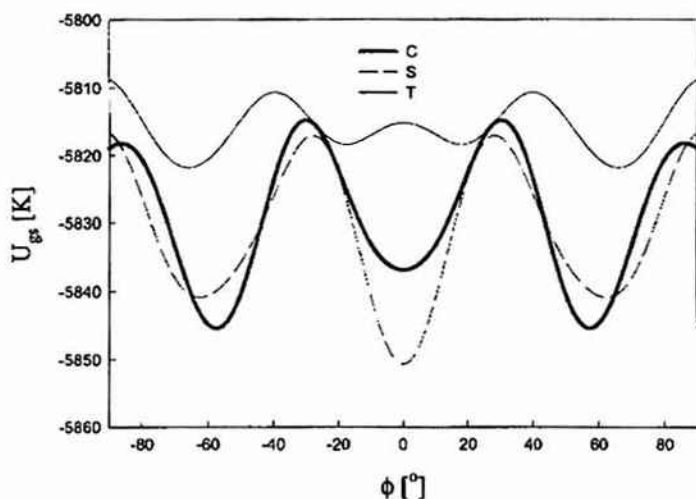
**Figura 1:** Mapa de energía potencial para una molécula de fenol adsorbida en forma paralela a la superficie del plano basal del grafito.  $a_0 = 2.46$  Å es la longitud del lado de la celda unidad del grafito.



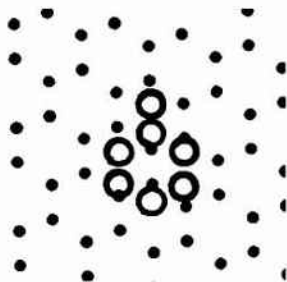
**Figura 2:** Curvas de energía potencial para una molécula de fenol en tres orientaciones sobre la superficie del plano basal del grafito. Las curvas, ubicadas desde la menor distancia de equilibrio, corresponden a la molécula paralela (línea fina); vertical con el grupo OH cerca de la superficie (línea cortada) y vertical con el grupo OH en dirección opuesta (línea gruesa).



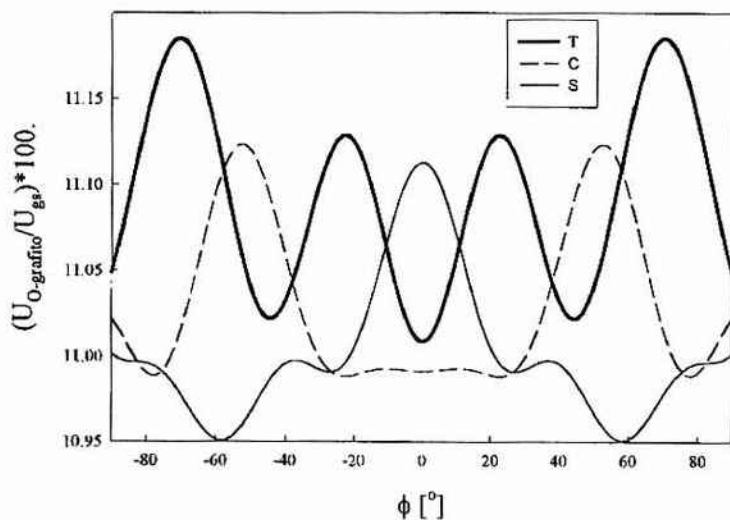
**Figura 3:** Curvas de energía potencial para una molécula de fenol en función del ángulo de rotación ( $\phi$ ) en un plano paralelo a la superficie sobre los sitios C, S y T.



**Figura 4:** Representación esquemática de la molécula de fenol adsorbida en el sitio S y  $\phi=0$ . Los círculos vacíos representan el esqueleto de la molécula de fenol incluido el oxígeno; no se muestran los átomos de hidrógeno. Los círculos más pequeños y llenos representan los átomos de carbono del grafito.



**Figura 5:** Variación relativa porcentual de la contribución del átomo de oxígeno a la energía potencial de la molécula de fenol adsorbida sobre grafito en los sitios C, S y T.





**Figura 6:** Mapa de la energía potencial de una molécula de fenol sobre la superficie de un carbón amorfo. Los ejes x e y están en unidades arbitrarias

