



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTORAL EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS MONOINSATURADOS
SOBRE CATALIZADORES Ni/Pt MODELO**

SANDRA ULACCO

BAHIA BLANCA
ARGENTINA

AÑO 2016

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología en Alimentos, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física durante el periodo comprendido entre el 01 de junio de 2010 y el 30 de noviembre de 2016 bajo la dirección de la Dra. Sandra Isabel Simonetti.

Sandra B. Ulacco



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 24 de abril de 2017, mereciendo la calificación de 10 (Diez) Sobresaliente.

Agradecimientos

Quisiera agradecer especialmente a la Dra. Sandra Isabel Simonetti por su dirección, paciencia, calidez y enorme trabajo en la realización de esta tesis.

A la Universidad Nacional del Sur, al Departamento de Física.

A la Universidad Tecnológica Nacional facultad regional Bahía Blanca que ha brindado un gran apoyo para el desarrollo de esta tesis.

A CONICET, CIC Pcia. de Bs. As. y UTN por el apoyo financiero prestado a nuestros trabajos.

A los becarios del Laboratorio de Química que colaboraron en la publicación de los trabajos.

A mi esposo y mis hijos, que han acompañado cada uno de mis pasos.

A mi madre que ha hecho posible lo imposible y a mi padre, que no está pero siempre ha sido mi guía.

RESUMEN

En esta tesis se estudia la adsorción de los ácidos oleico y *cis*-3-hexenoico sobre las superficies Ni(111) y PtNi(111) mediante el método semiempírico de Hückel extendido implementado con el programa de Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica (ASED) y el método de primeros principios basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando el programa de cálculo Viena Ab-initio Simulation Package (VASP). Se establecen las características estructurales en el proceso de adsorción de los ácidos monoinsaturados oleico y *cis*-hexenoico sobre catalizadores de Ni(111) y bimetalicos PtNi(111). Se determina la geometría de adsorción para obtener la energía mínima total y el sitio preferencial de adsorción. Se estudia la rotura de enlaces y se analiza la estructura electrónica y el enlace químico entre las especies involucradas en el proceso de adsorción. Se estudia el efecto catalítico que produce el agregado de promotores de diferentes elementos químicos en la superficie. Se realizan estudios teóricos sobre el espectro de frecuencias de vibración del ácido adsorbido. Se realizan estudios sobre la selectividad de los enlaces COOH y C=C. Se compara la actividad catalítica de los catalizadores estudiados.

ABSTRACT

In this thesis it is presented the study of the oleic and *cis*-3-hexenoic acids adsorption on Ni(111) and PtNi(111) surfaces through the extended semi-empirical Hückel method used within the Atomic Superposition and Electronical Delocation (ASED) program, and the first principles method based on the Density Functional Theory (DFT) using the Viena Ab-initio Simulation Package (VASP) calculation program. It is established the structural characteristics of the oleic and *cis*-hexenoic monounsaturated acids adsorption on Ni(111) and bimetallic PtNi(111) catalysts. The adsorption geometry is determined in order to obtain the total minimal energy and the adsorption preferential site. The bond breaking is studied and the electronic structure and the chemical bond are analyzed. It is studied the catalytic effect produced by the different chemical promoters added on the surface. Theoretical studies about the adsorbed acid vibration frequencies spectrum are developed. Studies about the COOH and C=C bonds selectivity are presented. A comparison of the catalytic activity of the studied catalysts is performed.

Certifico que fueron incluidos los cambios y las correcciones sugeridas por los jurados.

INDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN	1	
1	Lípidos	1
1.2	Clasificación	2
1.3	Ácidos grasos	3
1.4	Ácidos grasos saturados	5
1.5	Ácidos grasos insaturados	5
1.6	Formación de ácidos insaturados	7
1.7	Los ácidos grasos y la salud	8
2	El catalizador	9
2.1	La quimioselectividad	10
2.2	Tipos de Catalizadores	11
2.3	Catalizadores de níquel y de platino	12
2.4	Principales estructuras cristalinas metálicas	13
2.5	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC)	13
3	Trabajos previos	17
4	Importancia del estudio	22
	Referencias	23

CAPÍTULO 2

MÉTODOS TEÓRICOS

1	Métodos teóricos	27
1.1	El Método de Hückel Extendido	27
1.1.2	Desarrollo del método	28
1.1.3	El Método ASED (Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica)	32
1.1.4	El Método Poblacional de Mülliken	35
1.1.5	Cálculo de las Densidades de Estado	37
1.2	La teoría del Funcional de la Densidad	40
1.2.1	Teoría de Kohn-Sham	42
1.2.2	VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package)	44
	Referencias	46

CAPÍTULO 3

ADSORCIÓN DEL ÁCIDO OLEICO EN LA SUPERFICIE NI(111)

	Resumen	48
1	Introducción	49
2	Método teórico y modelo de adsorción	51
3	Resultados y discusión	54
4	Conclusiones	67
	Referencias	68

CAPÍTULO 4

SUPERFICIE PT-NI(111) Y PROMOTORES PARA LA ADSORCIÓN DEL ÁCIDO OLEICO

	Resumen	71
--	----------------	-----------

1	Introducción	72
2	Método teórico y modelo de adsorción	75
3	Resultados y Discusión	78
4	Conclusiones	91
	Referencias	91

CAPÍTULO 5

ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DEL ÁCIDO CIS-3-HEXENOICO SOBRE NI(111): LOS EFECTOS ESTRUCTURALES VERSUS LOS EFECTOS MAGNÉTICOS

	Resumen	94
1	Introducción	95
2	Método teórico y modelo de adsorción	97
3	Resultados y discusión	98
3.1	Energía de adsorción y sitio preferencial	98
3.2	Momento magnético	103
3.3	Estructura electrónica: centro de la banda-d y la redistribución de la densidad de carga	105
3.4	Función de Trabajo	110
3.5	Frecuencias vibracionales	111
4	Conclusiones	114
	Referencias	115

CAPÍTULO 6

CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE PTNI(111) Y SU INFLUENCIA SOBRE LA SELECTIVIDAD DE LOS ENLACES C=C Y COOH: ESTUDIO DFT

	Resumen	117
1	Introducción	118
2	Método teórico y modelo de adsorción	120
3	Resultados y discusión	121
4	Conclusiones	136
	Referencias	137

CONCLUSIONES

139

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. Lípidos

Lípidos, la palabra proviene del griego lipos, que significa grasa. Los lípidos son un amplio grupo de compuestos de origen biológico, integrados por cadenas hidrocarbonadas alifáticas o aromáticas, constituidas principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno y en menor proporción fósforo y nitrógeno. En general son solubles en disolventes orgánicos y escasamente solubles en agua. Su presencia en los alimentos contribuye a incorporar aromas, sabores y micronutrientes así como también modificar su textura y palatabilidad. Dan consistencia y estructura a muchos productos, saciedad al consumirlos y color (por ejemplo: el color amarillento de los carotenoides), facilitan la absorción de vitaminas liposolubles (A, D, E y K), además son la fuente energética más importante dado que cada gramo genera 9 kcal (38,2 kJ/g) comparados con proteínas e hidratos de carbono que proporcionan 4 kcal/g debido a la menor proporción de átomos de carbono. En general, en los sistemas biológicos desempeñan funciones en los tejidos, unos son parte estructural de las membranas celulares y de los sistemas de transporte de diversos nutrimentos, otros son ácidos grasos indispensables, vitaminas y hormonas, algunos son pigmentos, etc. También actúan como aislantes naturales en el hombre y en los animales ya que por ser malos conductores del calor, el tejido adiposo mantiene estable la temperatura del organismo.

1.2 Clasificación

El número de sustancias consideradas como lípidos es extenso y existen diversos métodos de clasificación basados en propiedades físicas o químicas. Se clasifican en virtud de la estructura química, en función de la capacidad para producir jabones, de acuerdo a la polaridad y como función de su origen y el contenido de ácidos grasos.

Nos interesan las clasificaciones que consideran la estructura química, el origen y el contenido de ácidos grasos. De acuerdo a la estructura química se clasifican en:

A. Lípidos simples. Ésteres de ácidos grasos y alcoholes.

1. Grasas y aceites. Ésteres de glicerol con ácidos monocarboxílicos.
2. Ceras. Ésteres de alcoholes monohidroxilados y ácidos grasos.

B. Lípidos compuestos. Lípidos simples conjugados con moléculas no lipídicas.

1. Fosfoglicéridos. Ésteres que contienen ácido fosfórico en lugar de un ácido graso, combinado con una base de nitrógeno.
2. Glucolípidos. Compuestos de hidratos de carbono, ácidos grasos y esfingosinol, llamados también cerebrósidos.
3. Lipoproteínas. Integradas por lípidos y proteínas.

C. Lípidos asociados.

1. Ácidos grasos (derivados de los lípidos simples).
2. Pigmentos.
3. Vitaminas liposolubles.
4. Esteroles.

5. Hidrocarburos.

Los lípidos de interés en el campo de los alimentos son principalmente ésteres de glicerina y ácidos grasos carboxílicos de número par de átomos de carbono, denominados grasas y aceites. Tradicionalmente los términos grasas o aceites, se utilizaban aludiendo respectivamente al estado sólido o líquido del lípido a temperatura ambiente. Actualmente, esa distinción tiene poca importancia práctica y los dos términos pueden usarse indistintamente.

Las principales fuentes de lípidos son las semillas oleaginosas y los tejidos animales terrestres o marinos, ya que las frutas y las hortalizas presentan normalmente muy baja concentraciones, con algunas excepciones como la palta, las aceitunas y los frutos secos.

1.3 Ácidos grasos

Las grasas y los aceites están constituidos exclusivamente por triacilglicéridos, es decir, ésteres de ácidos grasos con glicerol, por consiguiente, dichos ácidos representan un gran porcentaje de la composición de los triglicéridos y por esto las diferencias de estabilidad a la oxidación, de plasticidad, de estado físico, de patrón de cristalización, de índice de yodo, de temperaturas de solidificación y de fusión, este tipo de lípidos se deben fundamentalmente a sus ácidos grasos constituyentes.

Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos, cuyo grupo funcional (-COOH) está unido a una larga cadena hidrocarbonada normalmente no ramificada. Se diferencian entre sí en la longitud de la cadena y el número y las posiciones de los dobles enlaces que puedan tener. Los que no poseen dobles enlaces se denominan ácidos grasos saturados y los que poseen

uno o más dobles enlaces se denominan ácidos grasos insaturados. Originalmente, estos ácidos se definieron como ácidos monocarboxílicos de cadena alifática con número par de átomos de carbono, que podían ser saturados o insaturados; sin embargo en la actualidad se han identificado muchos otros, como cíclicos, ramificados, hidroxilados con un número impar de átomos de carbono, etc. Se conocen más de 400 que se localizan en la leche, en algunos vegetales y en ciertos microorganismos. Aun cuando son muchos, la mayoría se encuentra en muy bajas concentraciones e influyen poco en las características físicas y químicas de los productos que los contienen [1].

El número de ácidos grasos que comúnmente se localizan en los alimentos es reducido y sólo resaltan unos cuantos; son ácidos monocarboxílicos de cadena lineal, con un número par de átomos de carbono ya que su biosíntesis se lleva a cabo mediante la adición de grupos acetilo provenientes de la acetilcoenzima A. Por lo general están esterificados, integrando los triacilglicéridos y cuando se hallan en estado libre es porque ocurrió una hidrólisis del enlace éster [1, 2].

Los ácidos grasos se producen industrialmente a partir de diversas fuentes de grasas y se utilizan en la elaboración de aditivos para la industria alimentaria. Los de 16 a 18 átomos de carbono, palmítico, oleico y esteárico, se emplean como emulsionantes en forma de sus respectivos ésteres. Los ácidos linoleico, linolénico y araquidónico no se biosintetizan en el hombre, y son esenciales en la dieta porque de ellos se derivan las prostaglandinas, hormonas que desempeñan funciones vitales tales como tensión sanguínea, contracción de músculos lisos y fertilidad entre otras. También intervienen en procesos antiinflamatorios y en la coagulación sanguínea.

1.4 Ácidos grasos saturados

Varían de 4 a 26 átomos de carbono y su temperatura o punto de fusión aumenta con el peso molecular o el largo de la cadena; así los de C4 a C8 son líquidos a 25°C, mientras que los de C10 en adelante son sólidos y su solubilidad en agua es inversamente proporcional al peso molecular.

Los ácidos grasos saturados son mucho más estables que los insaturados, ante la oxidación; sin embargo en condiciones de temperatura muy alta (más de 180°C), como llega a suceder en el freído, y en presencia de oxígeno pueden sufrir reacciones oxidativas.

1.5 Ácidos grasos insaturados

Debido a sus insaturaciones, estos compuestos tienen una gran reactividad química, son propensos a la saturación, a las transformaciones oxidativas y de isomerización. Son muy abundantes en los aceites vegetales y marinos; su temperatura de fusión disminuye con el aumento de las dobles ligaduras y siempre es menor que la de los saturados para una misma longitud de cadena. Los de una insaturación se denominan monoinsaturados y los de más de una insaturación poliinsaturados. En general para ubicar las dobles ligaduras, los átomos de carbono comienzan a contarse desde el grupo carboxilo, sin embargo por razones de actividad biológica, los poliinsaturados se numeran de acuerdo con la posición del primer doble enlace con respecto al grupo metilo y se dividen en dos grandes grupos: los omega-6, ω_6 (n-6), que lo tienen en el sexto carbono, como el ácido linoleico, y los ω_3 (n-3), con su primer doble enlace en el tercer carbono, como el ácido linolénico. El símbolo ω precede al número del carbono del doble enlace más cercano al grupo metilo final. Así, el oleico, que es el *cis*-9-octadecenoico, tiene un doble enlace en el carbono 9 a partir del metilo, y puede

nombrarse como C18:1 ω 9, que significa que es un ácido de 18 átomos de carbono, con una sola insaturación, la cual está a 9 carbonos del grupo metilo (Fig. 1).

Teniendo en cuenta el origen de los lípidos, en las grasas y aceites de pescado existe una relación entre el grado de insaturación y la temperatura en la que habita el pez: a medida que las aguas son más frías, las dobles ligaduras aumentan para que los lípidos permanezcan líquidos. Por esta razón, entre todos los aceites comestibles, los de pescado, son los más sensibles a la oxidación. En las grasas y aceites que se sintetizan en las especies terrestres el más común es el linoleico (18:2 ω 6) seguidos del oleico y linolénico. En los últimos años se han desarrollado modificaciones genéticas para modificar el perfil de los ácidos grasos.

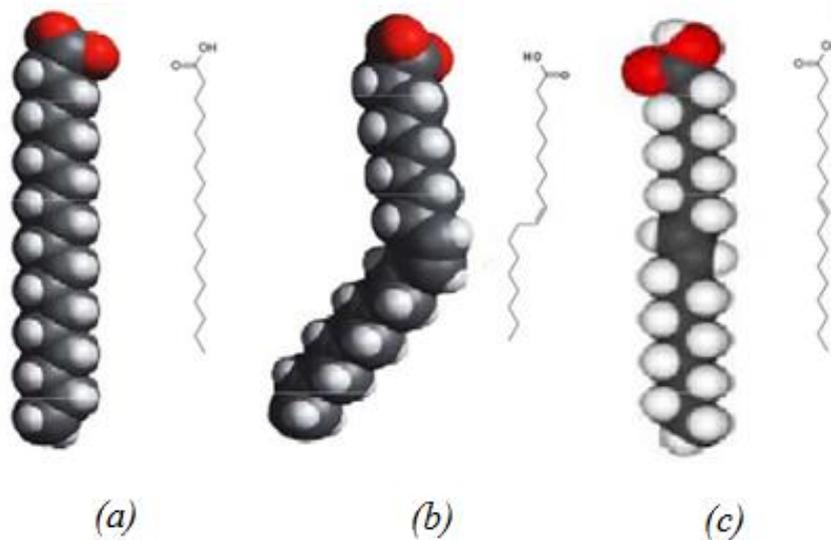


Fig. 1. (a) ácido esteárico (octadecanoico), (b) ácido oleico (*cis*-9-octadecenoico), (c) ácido eláidico (*trans*-9-octadecenoico)

Las insaturaciones presentan dos tipos de isomerismos: a) geométrico, *cis-trans* y b) posicional. En la naturaleza, la mayoría de los ácidos grasos son *cis*, mientras que los *trans* se encuentran en las grasas hidrogenadas comerciales y en algunas provenientes de rumiantes, como el sebo y la manteca o mantequilla, que contienen un 4-6% de *trans* que se

sintetizan por un proceso de biohidrogenación en el rumen de la vaca. Cabe indicar que los ácidos grasos *trans* son termodinámicamente más factibles y estables que los isómeros *cis*.

Las cadenas de ácidos grasos *trans* resultan lineales lo que provoca una asociación intermolecular y empaquetamiento compacto, semejante a un ácido graso saturado. Dicho empaquetamiento hace que los *trans* presenten temperaturas de fusión mayores a los *cis* de igual longitud de cadena [1,3].

1.6 Formación de ácidos insaturados

Los ácidos palmítico y esteárico sirven de precursores de los ácidos grasos monoenoicos o monoinsaturados más comunes en los tejidos animales, los ácidos palmitoleico y oleico poseedores ambos de un doble enlace *cis* en la posición Δ^9 . El doble enlace se introduce en la cadena por una reacción oxidativa catalizada por la acilgraso-CoA desaturasa [3].

Los mamíferos no pueden producir ácidos grasos con dobles enlaces entre el carbono C-10 y el extremo metilo terminal como linoleato 18:2 ($\Delta^{9,12}$) y α -linolenato, 18:3 ($\Delta^{9,12,15}$), sin embargo las desaturasas vegetales pueden introducir dobles enlaces en las posiciones Δ^{12} y Δ^{15} . Cabe destacar que linoleato y linolenato son ácidos grasos esenciales debido a que una vez ingeridos resultan precursores de ácidos grasos poliinsaturados especialmente γ -linolenato, icosatrienoato y eicosatetraenoato (araquidonato) que sólo se puede formar a partir de linoleato [2]. El araquidonato, 20:4 ($\Delta^{5,8,11,14}$) es un precursor de las prostaglandinas, hormonas que desempeñan diversas funciones vitales (tensión sanguínea, contracción de los músculos lisos, agregación plaquetaria, fertilidad, etc.).

1.7 Los ácidos grasos y la salud

Los ácidos grasos son componentes importantes de la dieta de los animales superiores y del hombre. Constituyen no solo un aporte energético considerable que casi duplica al aporte de los carbohidratos y de las proteínas, sino que varios tienen funciones metabólicas específicas. Algunos de ellos se caracterizan por su esencialidad, como es el caso de los ácidos grasos omega-6 y omega-3 [4]. Otros, destacan por sus efectos ya sea beneficiosos o potencialmente dañinos para la salud humana [5]. La isomería geométrica de los ácidos grasos es importante en términos nutricionales. La gran mayoría de los ácidos grasos que se encuentran naturalmente poseen isomería *cis*, sin embargo en nuestra dieta habitual consumimos una pequeña, pero no despreciable porción (1g a 7g/día) de ácidos grasos con isomería *trans* [6]. Estos ácidos grasos provienen esencialmente de la manipulación tecnológica a que son sometidos las grasas y aceites para adaptarlos a nuestro consumo. La hidrogenación industrial, que permite la obtención de mantecas y margarinas de mesa, y la desodorización de los aceites a alto vacío y temperatura, son las dos fuentes de origen tecnológico más importantes de formación de isómeros *trans* de los ácidos grasos [7]. El consumo de ácidos grasos *trans* ha sido fuertemente cuestionado por los comités de expertos en nutrición, ya que la evidencia científica indica que estos isómeros son dañinos para la salud, por sus efectos a nivel de los lípidos sanguíneos [8], por su acción inhibitoria sobre la actividad de enzimas hepáticas [9], por la modificación que producen en la fluidez de las membranas celulares [10] entre otras, que se traducen, entre otros efectos, en un mayor potencial aterogénico [11]. La recomendación es evitar el consumo de ácidos grasos *trans*, y la legislación sanitaria de muchos países obliga a declarar el contenido total de ácidos grasos *trans* de los productos.

2. El catalizador

Una de las transformaciones más importantes a las que se someten los aceites naturales consiste en la hidrogenación, normalmente con catalizadores metálicos como níquel, cobre, platino o paladio, donde los enlaces olefínicos son saturados con el fin de modificar las propiedades fisicoquímicas del sustrato [12,13]. De dichos metales, el níquel es de los más utilizados por su bajo costo pero se considera que es tóxico además de no selectivo para evitar reacciones de isomerización que producen aceites que contienen dobles enlaces con configuración *trans*, en entredicho por los riesgos a la salud. Por otra parte, las grasas y aceites insaturados se pueden hidrogenar de manera selectiva dejando intactos los enlaces olefínicos. De esta manera se pueden sintetizar productos especiales con mayor valor agregado, más funcionales y con propiedades únicas de solubilidad como son los alcoholes insaturados, especialmente útiles como base de tensoactivos y productos farmacéuticos [14-17]. Estos solo pueden ser sintetizados a partir de aceites naturales como los de palma, girasol, colza o cebos de bovino los cuales tienen una composición importante de ácidos grasos insaturados como el oleico [18-20].

La reducción selectiva del grupo carbonilo de moléculas como aldehídos, ésteres o ácidos grasos constituyentes de los aceites se logra por medio del uso de hidrógeno molecular en presencia de catalizadores sólidos o a través de agentes reductores como hidruros metálicos o metales como el sodio. La primera alternativa corresponde a la catálisis en fase heterogénea mientras que la segunda a la catálisis en fase homogénea. La catálisis en fase homogénea permite obtener efectivamente productos bajo condiciones energéticas generalmente suaves a un bajo costo pero con el inconveniente de la generación de subproductos solubles, por lo que es altamente contaminante, además que se requieren etapas adicionales de purificación del producto [20]. Por su parte la catálisis heterogénea supone trabajar a condiciones de reacción más drásticas que compensen la actividad menor del

catalizador; asimismo el costo de éste es generalmente alto sin embargo lo que motiva su aplicación actualmente de manera extensiva es su bajo impacto ambiental dada la recuperación y reutilización del sólido [21-23]. El reto de los procesos de hidrogenación selectiva en las dos últimas décadas ha sido la búsqueda de sistemas catalíticos que permitan operar bajo condiciones energéticas bajas pero que al mismo tiempo presenten una actividad significativa.

2.1 La quimioselectividad

La quimioselectividad implica la reacción de un grupo funcional en preferencia de otro diferente en una misma molécula; por ejemplo termodinámicamente es más favorable la hidrogenación de un enlace olefínico que de un grupo carbonilo.

La facilidad de reducción de grupos carbonilo disminuye en el orden [24]:



Lo que explica las condiciones drásticas a las que deben someterse los ésteres y ácidos grasos para producir los respectivos alcoholes. Pero la dificultad adicional radica en la hidrogenación preferencial del grupo carbonilo cuando existe un enlace olefínico dentro de la misma molécula sabiendo de antemano que este último reacciona más fácilmente; el factor clave se encuentra en el catalizador. Este debe cumplir con la función de activar el hidrógeno molecular en forma disociativa para efectuar la reacción de adición a los dobles enlaces, y por otra parte debe “orientar” la adición hacia el lugar correcto. El control de la quimio-selectividad de este tipo de catalizadores es difícil dado que se conoce experimentalmente que depende de variables como la composición, el método de preparación, tipo de soportes, tamaño de partícula, condiciones de activación, entre otras que pueden estar relacionadas, por lo que se complica el diseño del catalizador [25].

2.2 Tipos de Catalizadores

El estudio de los fenómenos de adsorción de aceites y grasas para su posterior hidrogenación es un importante proceso de catálisis heterogénea en el cual se reduce el grado de insaturación de los triglicéridos naturales con el fin de convertir los aceites líquidos en grasas sólidas de aplicación en la industria de la alimentación y confitería, como también en otras industrias como de cosmética, plastificantes, etc. La reacción es exotérmica y la liberación de energía es parcialmente usada en la desorción del producto de reacción de la superficie del catalizador [26, 27]. En la actualidad, la hidrogenación de aceites y grasas en la industria de la alimentación se realiza casi exclusivamente con catalizadores de níquel, debido a su bajo costo comparado con otros metales. Las cargas metálicas de los catalizadores comerciales de níquel se sitúan por encima de un 25%, y son en algunos casos más elevadas, incluso de 40-50%, aunque cargas superiores al 25%, no provocan aumento de actividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de aceites.

El proceso tecnológico de hidrogenación de aceites y grasa es antiguo y las condiciones en que se realiza siguen siendo motivo de investigación [28, 29], por una parte, en cuanto al catalizador y, por otra, en cuanto a las condiciones de reacción. En cuanto al catalizador podemos decir que además de los catalizadores de níquel, está en auge el estudio de catalizadores monometálicos (platino, paladio, rutenio y rodio), y bimetálicos, con el objetivo de buscar catalizadores alternativos. Se han publicado algunos artículos sobre la hidrogenación de olefinas, aromáticos y alquinos con catalizadores bimetálicos, en particular con combinación de los grupos 8, 9 y 10 y el grupo 11 de la tabla periódica. Como resultado general se observa que la interacción del grupo 11 con metales de los grupos 8-10 reduce el auto envenenamiento del catalizador durante la reacción y la actividad catalítica decrece con el incremento de la concentración del metal del grupo 11 [30]. Por otro lado, las superficies se pueden funcionalizar con átomos de diferentes elementos químicos y de este modo lograr

modificar sus propiedades de adsorción. Una forma de incrementar el rendimiento de la reacción es modificando el catalizador, para lo cual se usa promotores que incrementen la actividad y la selectividad hacia los productos de interés. Linares estudió la promoción de metales del grupo 8, 9 y 10 con metales del grupo 11 observando un efecto sinérgico en la relación metálica con un 75% de Fe y 25% de Ag en la hidrogenación de dextrosa a sorbitol y una disminución en la temperatura de reducción del metal activo (hierro) al promoverlo con plata [31]. Por otro lado, la incorporación de boro en catalizadores que contienen níquel disminuyó el contenido de grasas *trans* en los productos hidrogenados ya que estos fueron aproximadamente la mitad de los obtenidos cuando se utilizó un catalizador de níquel comercial [32]. Se estudió también la hidrogenación de aceite de girasol en catalizadores de Pt/TiO₂ modificados con potasio. Estos catalizadores presentaron un TON similar, aunque la selectividad en isómero *cis* se incrementó con la adición del álcali. Este comportamiento se explica en términos de una modificación química del metal noble [33].

2.3 Catalizadores de níquel y de platino

El platino y el níquel como metales soportados son los catalizadores heterogéneos más versátiles. Se los emplea bajo condiciones reductoras para la conversión de hidrocarburos alifáticos de cadena lineal hacia compuestos aromáticos y moléculas ramificadas. También son utilizados en procesos de hidrogenación catalítica a escala industrial en refinerías de petróleo y plantas químicas. Su gran estabilidad, tanto en condiciones reductoras como oxidantes, los transforman en catalizadores ideales para varias aplicaciones. Por estas razones resulta de considerable importancia tecnológica estudiar a escala atómica los procesos de adsorción y reacción sobre platino y níquel. Si bien un catalizador presenta una gran variedad de planos expuestos disponibles para las especies reaccionantes, aquellos de bajo índice son los más importantes porque corresponden a los

planos más densos y con menor energía superficial, siendo las superficies Pt(111) y Ni(111) ejemplos de este tipo.

2.4 Principales estructuras cristalinas metálicas

La mayoría de los metales elementales, podríamos hablar del 90% de ellos, cristalizan en tres estructuras cristalinas densamente empaquetadas:

- Cúbica centrada en el cuerpo (BCC)
- Cúbica centrada en las caras (FCC)
- Hexagonal compacta (HCP)

El enlace atómico de este grupo de materiales, al ser de tipo no direccional y debido a que se libera energía a medida que los átomos se aproximan y se enlazan cada vez más estrechamente entre sí, conduce a estructuras cristalinas densamente empaquetadas con ordenamientos de energía cada vez más bajos y estables.

El níquel y el platino metálicos cristalizan en el sistema cristalino cúbico centrado en las caras (FCC) que describiremos a continuación.

2.5 Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC)

En los cristales de estructura FCC, el patrón periódico tridimensional contiene un átomo en cada vértice del cubo y un átomo en el centro de cada cara (Fig. 2). Los átomos ubicados en los vértices son compartidos por ocho celdas unidad y los que se hallan en las caras son compartidos por dos celdas unidad. De este modo cada celda contiene cuatro

átomos, un octavo de átomo en los ocho vértices y un medio en cada una de las seis caras (Fig. 3).

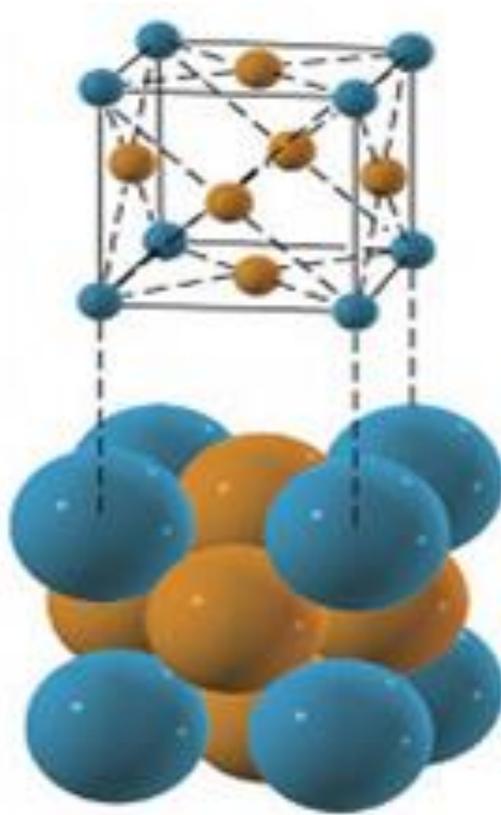


Fig. 2. Celda unitaria FCC.

Dos características importantes de la estructura cristalina son el número de coordinación y el factor de empaquetamiento atómico. En los metales cada átomo siempre está en contacto con el mismo número de átomos vecinos, que es el número de coordinación. En la estructura cúbica centrada en las caras el número de coordinación es 12.

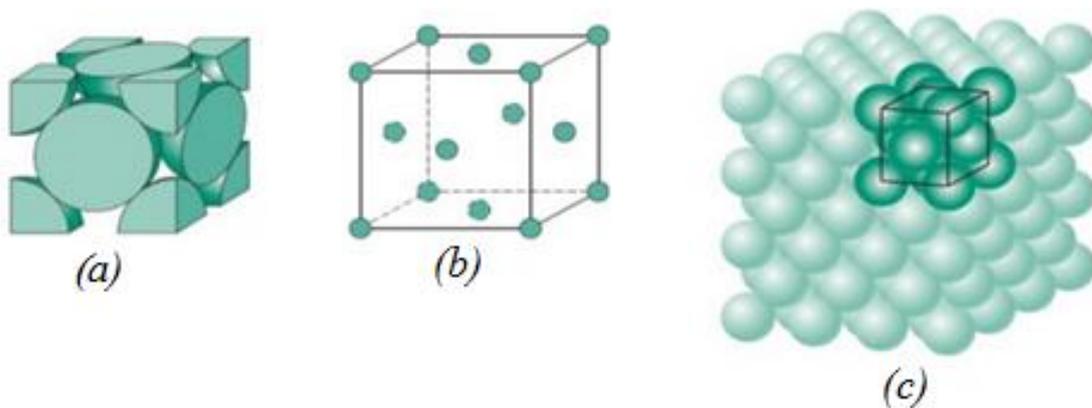


Fig. 3. a) Representación de esferas rígidas b) esferas reducidas c) agregado de varios átomos.

El factor de empaquetamiento atómico representa la razón entre el volumen ocupado por las esferas rígidas en la celda y el volumen de la celda unitaria. En la estructura FCC el factor de empaquetamiento es 0,74, corresponde al ordenamiento más compacto y eficiente para átomos esféricos. Los distintos sistemas cristalinos se deben al empaquetamiento de átomos, iones o moléculas, y el ordenamiento de las partículas ocurrirá de tal forma que adopten la máxima densidad, teniendo en cuenta consideraciones tanto energéticas como estéricas. Si consideramos que los átomos o iones son esferas rígidas, la manera de aprovechar mejor el espacio en dos dimensiones es una esfera rodeada de otras seis. La extensión infinita de este ordenamiento a lo largo de dos direcciones da lugar a láminas o capas de empaquetamiento compacto. La forma en la que se aprovecha mejor el espacio, y en consecuencia, la energéticamente más favorable, es que las partículas se coloquen en los intersticios de la lámina inferior. A este tipo de empaquetamiento se lo denomina compacto.

fcc: secuencia ABCABC...

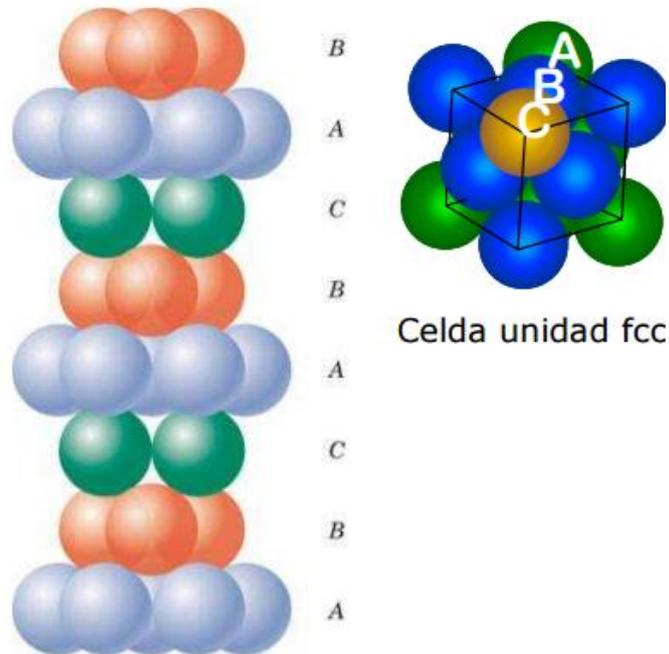


Fig. 4. Secuencia de apilamiento ABC y celda unidad en la estructura FCC.

Al colocar la tercera capa hay dos opciones: colocarla en los mismos huecos intersticiales en los que están los huecos de la primera capa, es decir, si A es la primera capa y B es la segunda, la tercera capa va a colocarse de forma análoga a la de A, de tal forma que la secuencia de las diferentes capas sería: ABABA... o colocarla en los huecos intersticiales de la segunda capa, pero que no coincida con la disposición de la primera. Es decir, si llamamos C a la tercera capa, la secuencia de apilamiento sería ABCABC... Al empaquetamiento así formado se lo denomina cúbico compacto (CCP) (Fig. 4).

En la estructura FCC, el plano compacto o de máxima densidad atómica superficial es el plano (111) (Fig. 5).

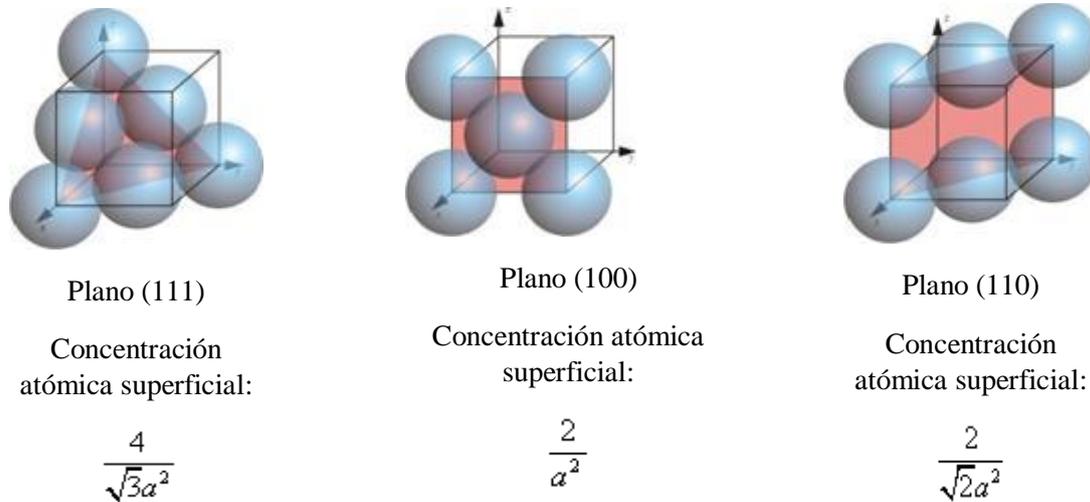


Fig. 5. Planos de la estructura cúbica.

3. Trabajos previos

Los mecanismos de adsorción de ácidos grasos sobre superficies base hierro se investigaron mediante simulaciones de Dinámica Molecular. Pudo establecerse que la adsorción de los ácidos grasos sobre la superficie de óxido de hierro se produce a través del grupo ácido. Dependiendo de la naturaleza del sustrato, de la densidad de la película y del ángulo de inclinación entre la molécula y la superficie, pueden ocurrir diferentes mecanismos de adsorción: fisisorción o quimisorción. Pudo observarse que las moléculas de ácido esteárico forman una monocapa bien organizada mientras que los ácidos insaturados no pueden hacerlo debido a los efectos estéricos inducidos por los dobles enlaces carbono-carbono [34]. Una comparación detallada del comportamiento de adsorción de ácidos grasos saturados e insaturados de cadena lineal larga en la interfase óxido de hierro/aceite se realizó

mediante el uso de una combinación de técnicas de estudio de superficie. Los estudios muestran que el grado de adsorción disminuye a medida que el número de dobles enlaces en las cadenas del alquilo aumenta. También se evidencia un aumento en el desorden de la cadena dentro de la capa adsorbida a medida que aumenta la insaturación. El estudio de la adsorción del ácido oleico indica la adsorción de una monocapa quimisorbida, con una capa adsorbida reversiblemente y más difusa formada a concentraciones más altas [35].

Bernas y col. estudiaron la isomerización del ácido oleico sobre catalizadores soportados de Ru, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, Os, y bimetálicos Pt-Rh [36]. Estos investigadores estudiaron también la influencia del precursor rutenio en la actividad catalítica del catalizador Ru/Al₂O₃ en la isomerización selectiva del ácido oleico [37,38]. Estudiaron además la cinética de la hidrogenación del ácido oleico sobre catalizadores Pd/C [39]. Por otro lado, Toshiki y col. investigaron la hidrogenación catalítica del ácido linoleico utilizando catalizadores de Pd e Ir [40]. Sobre la base de un estudio DFT, estudiando los valores de sus diferentes bandas prohibidas de energía, las energías totales, los momentos bipolares y las bandas espectrales y picos, se ha llegado a la conclusión de que el ácido linoleico mostraría mayor reactividad química que el ácido esteárico. El estudio también presenta al ácido esteárico como más estable que el ácido oleico [41]. Otro estudio muestra a partir de la observación de dispersiones al azar, que la agregación de monómeros de ácido oleico en micelas depende del estado de desprotonación de los grupos de cabeza del ácido oleico [42]. En otro estudio, nanocatalizadores de Pd soportados fueron preparados por deposición de nanopartículas de Pd (NPS) en gránulos esféricos de carbón mesoporoso (MB) funcionalizados por tratamiento térmico o ácido. No se detectaron compuestos aromáticos como productos secundarios, pero en el caso de la serie Pd/MB, se formaron octadecanol y octadecano de manera significativa lo que sugiere la participación de un mecanismo de desoxigenación en la que se producen los hidrocarburos a través de ambas

etapas de descarbonilación/descarboxilación y de deshidratación. No se observa la lixiviación del paladio y un simple lavado de los catalizadores con mesitileno permite el reciclaje sin ningún cambio en la conversión o en la distribución del producto [43]. Tonetto y col. estudiaron la hidrogenación parcial de aceite de girasol con mínima formación de isómero *trans* utilizando un catalizador de Pd/alúmina modificada con promotores aptos para el consumo humano: benzoato de etilo y glicinato de magnesio. Observaron que la tasa de hidrogenación disminuye con las adiciones de los modificadores. En cuanto a la selectividad *cis/trans*, se encontraron diferencias significativas: el benzoato de etilo promueve la formación de isómeros *trans*, mientras que el glicinato de magnesio disminuye su formación. Los resultados pueden ser interpretados en términos de efectos diferentes: el cambio en la densidad electrónica del paladio que afecta a la fuerza de adsorción relativa de los reactantes, productos intermedios y de hidrógeno, y por otra parte, un bloqueo de una parte de la superficie debido a la presencia de los modificadores. Se realizaron cálculos teóricos para apoyar esta hipótesis [44]. Por otra parte, los catalizadores bioinorgánicos de Pd constituyen una alternativa ambientalmente atractiva al catalizador heterogéneo convencional para su aplicación en procesos de hidrogenación industrial. Un estudio particular concluyó que tienen además la ventaja de producir una menor isomerización *cis-trans* en la hidrogenación de alquenos y alquinos [45].

Kitayama y col. estudiaron la hidrogenación catalítica del ácido oleico sobre catalizadores de níquel, cobre y paladio, realizando un análisis de los productos de reacción por medio de cromatografía gas-líquido y espectroscopía infrarroja [46]. Ju y Jung investigaron la formación de ácidos linoleicos conjugados en el aceite de soja durante la hidrogenación sobre catalizadores de níquel [47]. Por otra parte, Dirienzo y col. estudiaron el efecto de sustituir en el aceite de soja, ácidos linolénicos insaturados por ácidos hidrogenados [48]. La caracterización del ácido esteárico adsorbido sobre la superficie

Ni(111) se ha estudiado experimentalmente y mediante cálculos de primeros principios. Los resultados sugieren que el ácido esteárico se adsorbe químicamente a través de una interacción bidentada a una distancia de aproximadamente 1,8 Å de la superficie Ni(111). También se han obtenido en este trabajo resultados de importancia sobre la transferencia de carga y el efecto de proximidad magnética [49].

La producción de alcoholes grasos a partir de la hidrogenación selectiva de ácidos grasos se estudió sobre un catalizador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. El ácido esteárico se hidrogenó a octadecanol a temperaturas y presiones entre 180 a 200 °C y 2-4 MPa respectivamente, alcanzando una selectividad del 93%. El alto rendimiento de octadecanol se atribuyó a una fuerte adsorción del ácido en comparación con el alcohol en el catalizador, que inhibe la transformación posterior del alcohol a alcanos [50].

En un estudio se presentaron a los catalizadores de metal de carburo del grupo 6 (W, Mo) como alternativas prometedoras para la hidrodesulfuración (catalizadores NiMo, CoMo) y a los catalizadores del grupo 10 (Pd) para la desoxigenación de grasas y aceites vegetales. El catalizador de W_2C fue más selectivo hacia las olefinas, mientras que el de Mo_2C fue más selectivo hacia las parafinas. Esto se relaciona con la actividad de hidrogenación de los respectivos carburos metálicos. Mo_2C mostró mayor actividad y estabilidad en comparación con el catalizador W_2C [51].

Estudios de simulación computacional del ácido hexanoico sobre la superficie (1 0 - 1 4) de la calcita revelaron que la interacción se produce a través de un átomo de oxígeno de la molécula doblemente enlazado con átomos de calcio de la superficie, mientras que el átomo de hidrógeno del hidroxilo está dirigido hacia los átomos de oxígeno de la superficie y conduce a la formación de enlaces puente hidrógeno. Sus orientaciones relativas se encontraron responsables de facilitar la interacción efectiva del grupo de cabeza del ácido hexanoico con la superficie de la calcita. Cuanto más cerca se encuentra la cadena de alquilo

al grupo carboxilo más confinado es su movimiento. Esto confirma la predicción de Cooper y Leeuw [52] que predice que la longitud de la cadena no tiene ningún efecto significativo sobre el comportamiento de adsorción de los ácidos carboxílicos. Finalmente proponen que cualquier idea en el diseño o la mejora de tensioactivos para aplicaciones industriales o en las técnicas pertinentes debe tener como objetivo el tratamiento de los grupos de cabeza de los ácidos estudiados [53].

Un tipo particular de catalizadores soportados lo constituye el de los catalizadores bimetalícos altamente dispersos, los cuales pueden tener una mejor actividad o selectividad catalítica y una mayor resistencia a la desactivación comparados con sistemas de un solo componente. Arenas-Alatorre y col. realizaron estudios en catalizadores Ni-Pt por técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión [54, 55]. Malyala y col. estudiaron la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores de Ni y bimetalíco Ni-Pt en la hidrogenación de acetofenona [56]. Castellani y col. estudiaron los efectos de la estructura de la superficie en las propiedades de adsorción química del benceno en monocapas de Pt sobre Ni [57, 58]. Skoplyak y col. estudiaron las propiedades de adsorción de etanol y etilenglicol sobre catalizadores Ni-Pt y encontraron que la actividad de reformado sigue el siguiente orden Ni-Pt-Pt(111) > Ni(111) > Pt(111) > Pt-Ni-Pt(111) [59]. Gomez y col. estudiaron mediante cálculos DFT las propiedades magnéticas de multicapas Pd/Ni y la relación que existe entre la polarización de spin y la fuerza de adsorción [60, 61]. Se presentó un estudio experimental detallado sobre las propiedades superficiales del ácido oleico estabilizado en nanopartículas de PtNi soportadas sobre sílice. Las nanopartículas PtNi/ácido oleico estabilizado se sintetizaron usando NaBH₄ como agente reductor a diversas temperaturas y concentraciones de ácido oleico, antes de la incorporación en el soporte de sílice. Los estudios revelaron que el catalizador PtNi se presenta como una aleación. Se encontró que para los catalizadores bimetalícos, no se producen óxidos o existe muy poca oxidación. Además, estos

catalizadores exhiben tanto sitios activos de Pt y Ni en su superficie pero la disponibilidad de los sitios activos de Ni es dominante [62].

4. Importancia del estudio

En la actualidad, el desarrollo empírico de materiales catalíticos para la industria alimenticia implica un extensivo y costoso esfuerzo experimental de prueba y error, y por otro lado, el sistema resultante es muy difícil de caracterizar a nivel microscópico. En consecuencia, los mecanismos de la adsorción y de la reacción química subyacente permanecen poco claros y no son comprendidos a un nivel fundamental. En este contexto, el modelado computacional aparece como una herramienta sumamente útil para explicar las bases fisicoquímicas de las reacciones catalíticas a nivel microscópico en planos cristalinos definidos y para predecir alternativas viables económicamente, un aspecto importante de la producción de los alimentos. Los cálculos teóricos de estructura electrónica y las predicciones de las propiedades de los materiales a partir de los fundamentos de la mecánica cuántica, se han desarrollado ampliamente en años recientes. La significación de la teoría moderna de estructura electrónica ha sido reconocida con el otorgamiento del Premio Nobel en Química 1998 a Walter Kohn por la teoría del funcional de la densidad y a John Pople por el desarrollo de los métodos computacionales en química cuántica. Actualmente, mediante la asistencia computacional es posible predecir y orientar el diseño de materiales accesibles para fines catalíticos. Nuestra tarea adquiere importancia en la apoyatura que puede brindar a grupos de catálisis que desarrollan procesos productivos de las áreas de química orgánica y de adsorbentes aplicados a la Industria de Alimentos, y en el entendimiento de procesos que permite contribuir a la llamada caracterización teórica de catalizadores.

Referencias

- [1] S. Badui Dergal, S. Valdés Martínez, Química de los alimentos, Pearson Education, México, 2006.
- [2] O. Fennema, S. Damodaran, K. Parkin and B. Sanz Pérez, Fennema Química de los alimentos, Acribia, Zaragoza, 2010.
- [3] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox., Principios de bioquímica, Editorial Omega, 2000.
- [4] A. Simopoulos, A. Leaf, N. Salem, Ann. Nutr. Metab. 43 (1999) 127.
- [5] A. Valenzuela, J. Sanhueza, S. Nieto, Rev. Chil. Nutr. 27 (2000) 351.
- [6] A. Valenzuela, N. Morgado, Biol. Res. 32 (1999) 273.
- [7] J. L. Beare-Rogers, Adv. Nutr. Res. 5 (1988) 171.
- [8] M. Bouziane, J. Prost, J. Belleville, Brit. J. Nutr. 71 (1994) 375.
- [9] N. Morgado, A. Galleguillos, J. Sanhueza, A. Garrido, S. Nieto, A. Valenzuela, Lipids 33 (1998) 669.
- [10] G. Mann, Lancet. 343 (1994) 1268.
- [11] R. P. Mensink, M. B. Katan, G. Hornstra, J. Lipids Res. 33 (1992) 1493.
- [12] R. Larrson, JAOCS 60 (1983) 227A.
- [13] H. J. Beckman, JAOCS 60 (1983) 234A.
- [14] R. Egan, G. W. Earl, J. Ackerman, JAOCS 61 (1984) 324.
- [15] J. A. Monick, JAOCS 56 (1979) 853.
- [16] E. Santacesaria, M. Ambrosio, A. Sorrentino, R. Tesser, M. Di Serio, Catal. Today 79–80 (2003) 59.
- [17] A. Ong, K. Y. Cheah, Y. M. Choo, Elaeis 1 (1989) 31.
- [18] U. Kreutzer, JAOCS 61 (1984) 343.
- [19] H. Buchold, Chemical engineering 21 (1983) 42.
- [20] W. F. Hoelderich, Catal. Today 62 (2000) 115.
- [21] H. Blaser, Catal. Today 60 (2000) 161.

- [22] R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 107 (1996) 75.
- [23] G.A Somorjai, R.M. Rioux, *Catal. Today* 100 (2005) 201.
- [24] M. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, Editorial John Wiley, USA, 2001.
- [25] V. Ponc, *Appl. Catal. A.* 149 (1997) 27.
- [26] H. B. W. Patterson, *Hydrogenation of Fats and Oils*, Applied Science Publishers, (1983) 6.
- [27] R. R. Allen, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55 (1978) 792.
- [28] C. González, J. L. Gutiérrez-Ortiz, J. R. González-Velasco, *Hidrogenación catalítica de aceites vegetales*, Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de País Vasco/EHU, *Alimentación, Equipos y Tecnología* 55 (1997).
- [29] V. I. Saychenko, I. A. Makaryan, *Platinum Metals Review* 43 (1999) 74.
- [30] F. Pinna et. al., *J. Catal.* 150 (1994) 356.
- [31] T. Linares, E. Hermosa, A. Garrido, *Actas XVI Simposium Iberoamericano de Catálisis*, Colombia, 1998.
- [32] T. Li, W. Zhang, R. Z. Lee, Q. Zhong, *Food Chem.* 114 (2009) 447.
- [33] C. M. Piqueras, G. Tonetto, S. Bottini, D. E. Damiani, *Catal. Today* 133–135 (2008) 836.
- [34] S. Loehle, *Understanding of adsorption mechanism and tribological behaviors of C18 fatty acids on iron-based surfaces: a molecular simulation approach*, Other. Ecole Centrale de Lyon, 2014.
- [35] M. H. Wood, M. T. Casford, R. Steitz, A. Zorbakhsh, R. J. L. Welbourn, S. M. Clarke, *Langmuir* 32 (2016) 534.
- [36] A. Bernas, N. Kumar, P. Maki-Arvela, N. Kulkova, B. Holmbom, T. Salmi, D. Murzin, *Appl. Catal. A* 245 (2003) 257.
- [37] A. Bernas, N. Kumar, P. Laukkanen, J. Väyrynen, T. Salmi, D. Yu Murzin, *Appl. Catal. A* 267 (2004) 121.
- [38] A. Bernas, D. Y. Murzin, *Chem. Eng. J.* 115 (2005) 23.
- [39] A. Bernas, J. Myllyoja, T. Salmi, D. Yu. Murzina, *Appl. Catal. A* 353 (2009) 166.

- [40] K. Toshiki, T. Reiko, K. Tstsuya, K. Yoshie , Nippon Kagakkai Koen Yokoshu 78 (2000) 350.
- [41] E. B. Ituen, J. E. Asuquo, O. R.Ogede, International Journal of Computational and Theoretical Chemistry 2(2014) 14.
- [42] J. J. Janke, W. F. Drew Bennett, D. P. Tieleman, Langmuir 30 (2014) 10661.
- [43] A. Dragu, S. Kinayyigit, E.J. García-Suárez, M. Florea, E. Stepan, S. Velea, L. Tanase, V. Collière, K. Philippot, P. Granger, V.I. Parvulescu, Appl. Catal. A 504 (2015) 91.
- [44] G. Tonetto, J. F. Sánchez, M. L. Ferreira, D. Damiani, J. Mol. Catal. A: Chem. 299 (2009) 88.
- [45] J. Zhu, J. Wood, K. Deplanche, I.Mikheenko, L. E. Macaskie, Appl. Catal. B: Environ. 199 (2016) 108.
- [46] Y. Kitayama , M. Muraoka, M. Takahashi, T. Kodama, H. Itoh, E. Takahashi, M.Okamura, J. Am. Oil Chem. Soc. 73 (1996) 1311.
- [47] J. Ju, M. Y. Jung, J. Agric., Food Chem. 51 (2003) 3144.
- [48] M. Drenzo, J. Astwood, B. Petersen, K. Smith, Lipids 41 (2006) 149.
- [49] S. H. Liang, T. Yu, D. P. Liu, W. X. Wang, Y. P. Wang, X. F. Han, J. Appl. Phys., 109 (2011) 07C115.
- [50] B. Rozmysłowicza, A. Kirilin, A. Aho, H. Manyar, C. Hardacre, J. Wärna, T. Salmi, D. Y. Murzin, J. Catal. 328 (2015) 197.
- [51] S. A. W. Hollak, R. W. Gosselink, D. S. Van Es, J. H. Bitter, ACS Catal. 3 (2013) 2837.
- [52] T.G. Cooper, N.H. de Leeuw, Mol. Simul. 28 (2002) 539.
- [53] M. H. Ghatee, M. M. Koleini, S. Ayatollahi, Fluid Phase Equilib. 387 (2015) 24.
- [54] J. Arenas Alatorre, M. Avalos Borja, G. Díaz, Appl. Surf. Sci.189 (2002) 7.
- [55] J. Arenas-Alatorre, A. Gómez-Cortés, M. Avalos-Borja, G. Díaz, J. Phys. Chem. B109 (2005) 2371.
- [56] R. Malyala, C. Rode, M. Arai, S. Hegdes, R. Chaudhari, Appl. Catal. A 193 (2000) 71.
- [57] G. Cabeza, N. Castellani, P. Légaré, Proceedings XVII Ibero-American Symposium of Catalysis, Porto, Portugal, (2000), en CDRom, 6 páginas, ISBN : 972-752-036-7.

- [58] N. Castellani, G. Cabeza, P. Légaré, *Transworld Research Network* 3 (2002) 1.
- [59] O. Skoplyak, M. Barteau, J. Chen, *Surf. Sci.* 602 (2008) 3578.
- [60] G. Gomez, G. Cabeza, P. Belelli, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 3478.
- [61] G. Gomez, P. Belelli, G. Cabeza, N. Castellani, *J. Sol. St. Chem.* 183 (2010) 3086.
- [62] N. H. H. Abu Bakar, M. Abu Bakar, M. M. Bettahar, J. Ismail, S. Monteverdi, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13 (2013) 5034.

Capítulo 2

MÉTODOS TEÓRICOS

1. Métodos teóricos

1.1 El Método de Hückel Extendido

Dos de los métodos de orbitales moleculares de formulación semiempírica son los de Hückel y su generalización: el método de Hückel Extendido (EH) [1-4]. Ambos formalismos hacen uso de un hamiltoniano de partícula independiente y difieren fundamentalmente en que el primero solo es aplicable a sistemas con electrones π , mientras que el segundo incluye a todos los electrones de valencia de la molécula. Se trata de métodos aproximados que proveen información útil sobre diferentes aspectos de la estructura electrónica y la reactividad química. El método EH ha sido ampliamente empleado con éxito para analizar la información experimental y correlacionarla con datos de tipo atómico (tales como: disposición de los orbitales atómicos, potenciales de ionización y número de electrones). Si bien no permite una buena predictibilidad de magnitudes absolutas, como por ejemplo las energías de enlace y la función trabajo, es una metodología transparente que revela claramente las interacciones básicas que son responsables del enlace químico y posibilita ubicar estas mismas magnitudes en una escala relativa, que facilita la comparación entre situaciones con similares distribuciones geométricas o composicionales. Otra virtud del método (y sus modificaciones) es que permite trabajar con sistemas que incluyen metales de transición, con varios orbitales d (de particular interés catalítico). Desde tiempo atrás, la literatura presenta numerosas

referencias a la aplicabilidad del método en estudios de catálisis y adsorción en superficies [5-8].

1.1.2 Desarrollo del método

Dentro de un formalismo de tipo Hartree la función de onda total (Ψ) para N electrones se puede tomar como un simple producto de orbitales de spin molecular (Φ). Si se requieren M orbitales moleculares para N electrones, entonces tenemos [9]:

$$\Psi(1,\dots,N) = \Phi_1(1) \cdot \Phi_1(2) \cdot \Phi_2(3) \dots \Phi_M(N-1) \cdot \Phi_M(N). \quad (1)$$

Los orbitales moleculares Φ se construyen mediante un procedimiento LCAO (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos) de orbitales atómicos de valencia (ϕ_j^a), correspondientes a los j orbitales de cada átomo (a):

$$\Phi_i = \sum_a \sum_j C_{ij}^a \cdot \phi_j^a. \quad (2)$$

Como se verá luego, los coeficientes C_{ij}^a se dejan como parámetros y se eligen de manera de minimizar la energía del sistema.

Si se requieren M orbitales moleculares para acomodar N electrones del sistema, el número de orbitales atómicos requeridos es al menos $N' = M$. Notemos que podríamos sin embargo emplear un número mayor de orbitales atómicos.

Al formar la expresión para la energía [9]:

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi(1\dots N) | H(1\dots N) | \Psi(1\dots N) \rangle}{\langle \Psi(1\dots N) | \Psi(1\dots N) \rangle}, \quad (3)$$

resulta una ecuación que involucra los coeficientes C_{ij}^a de (2). Existen $N' * M$ de estos coeficientes. En esta aproximación del problema de los N electrones, el hamiltoniano de los electrones de valencia se toma como la suma de los hamiltonianos de un electrón:

$$H_{valencia} = \sum_i H_i, \quad (4)$$

donde los H_i son hamiltonianos de la forma:

$$H_i = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \frac{Z'_\mu}{r_{i\mu}}, \quad (5)$$

y Z'_μ es una carga nuclear efectiva que incorpora el apantallamiento de los electrones internos o de carozo.

En estas condiciones y por tratarse de electrones independientes, la ecuación (4) puede separarse en N problemas de un electrón:

$$H_i \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i. \quad (6)$$

La energía de valencia en (3) es entonces calculada de la siguiente manera:

$$\langle E_{valencia} \rangle = \sum_i \varepsilon_i N_i, \quad N_i = 0, 1, 2. \quad (7)$$

donde N_i es el número de ocupación del orbital molecular con energía ε_i , la cual puede tener degeneración simple o doble.

La minimización de cada una de las energías orbitales ε_i hace que la $\langle E_{valencia} \rangle$ sea mínima. Derivando la energía respecto a cada uno de los coeficientes C_{ij}^a y aplicando el Principio Variacional se obtiene un conjunto de ecuaciones algebraicas en C_{ij}^a , las que pueden ser escritas como [9]:

$$j = 1, 2, \dots, N'$$

$$\left| H_{ij}^{ab} - S_{ij}^{ab} E \right| \cdot C_{ij}^{ab} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N' \quad (8)$$

$$ab = 1, 2, \dots, N'$$

donde

$$H_{ij}^{ab} = \int \phi_j^{a*} H \phi_i^b d^3 r \quad (9)$$

es la llamada integral de resonancia o de enlace, H es el hamiltoniano (4) y

$$S_{ij}^{ab} = \int \phi_j^{a*} \phi_i^b d^3 r \quad (10)$$

es la llamada integral de solapamiento.

Los elementos de las ecuaciones (8) están indexados sobre las funciones de base. Este conjunto de ecuaciones tiene solución cuando el determinante de los coeficientes se hace cero:

$$\left| H_{ij}^{ab} - S_{ij}^{ab} E \right| = 0. \quad (11)$$

Esta es la llamada Ecuación Secular. Al ser el determinante de orden N' tiene N' raíces: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{N'}$, llamadas energías orbitales. Cuando es reemplazada cada una de estas raíces en (8) se obtiene un conjunto de N' coeficientes para construir el orbital molecular correspondiente. Como la ecuación resultante está igualada a cero, sólo obtendremos las relaciones de todos los coeficientes con uno de ellos. La posterior normalización de este orbital molecular permite asignarle un valor definido [9].

En la teoría EH todas las integrales de solapamiento S son evaluadas explícitamente conociendo las formas funcionales de los orbitales atómicos y las

distancias internucleares. Los orbitales atómicos empleados son generalmente de tipo Slater [10], de la forma:

$$f(r, \theta, \varphi) = \frac{[2\xi / a_o]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r/a_o} Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (12)$$

donde $a_o = \hbar^2 / me^2$, ξ se llama exponente de Slater y Y_l^m es el armónico esférico (l,m).

Dicho exponente es función de los números cuánticos n y l y se puede interpretar como una carga nuclear efectiva. Esta carga efectiva es tomada de cálculos atómicos autoconsistentes o de ajustes semiempíricos [11-13].

Generalmente las integrales H_{ij}^{aa} con $i=j$ se aproximan mediante los potenciales de ionización del estado de valencia atómico (VSIP) i del átomo a cambiado de signo [14, 15]. Los elementos no diagonales del mismo átomo son iguales a cero por ortogonalidad. Para los elementos no diagonales que vinculan átomos distintos H_{ij}^{ab} ; $a \neq b$ $i \neq j$, Wolfsberg y Helmholtz proponen la media aritmética proporcional al solapamiento [16]:

$$H_{ij}^{ab} = K \frac{H_{ii}^{aa} + H_{jj}^{bb}}{2} S_{ij}^{ab}, \quad (13)$$

donde K es una constante comprendida entre 1 y 3 (valor estándar 1.75). Como alternativa Ballhausen y Gray emplearon la media geométrica [17]:

$$H_{ij}^{ab} = K \left(H_{ii}^{aa} \cdot H_{jj}^{bb} \right)^{1/2} S_{ij}^{ab}. \quad (14)$$

El método descrito y desarrollado en 1963 por Roald Hoffmann [4] fue aplicado con éxito al estudio de las propiedades conformacionales de moléculas orgánicas y posteriormente a especies inorgánicas [18]. La experiencia indicó la presencia de dos

defectos del método. El primero consiste en que las transferencias de carga predichas a partir de los coeficientes del desarrollo de los orbitales moleculares utilizando el método poblacional de Mülliken son exageradas (se debe a que el hamiltoniano modelo en el método EH no es autoconsistente). Una propuesta de solución de este problema fue dada por el mismo Hoffmann mediante la llamada “iteración de carga”. Ella se basa en que en realidad los potenciales de ionización (IP) dependen de la carga del átomo respectivo y deben acomodarse a las eventuales transferencias de carga. El segundo defecto es que el método no tiene en cuenta explícitamente las interacciones repulsivas del tipo carozo-carozo entre átomos, lo cual impide la obtención de geometrías de equilibrio. En la próxima sección se mostrará un formalismo propuesto por Anderson que incluye las mencionadas interacciones.

1.1.3 El Método ASED (Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica)

La teoría ASED [5,19-21] utiliza un modelo de densidad de carga molecular particionada, donde la densidad total ρ se toma igual a la suma de las contribuciones atómicas aisladas, ρ_a , y de una componente correctiva ρ_d . Esta última se debe a la redistribución de carga en el proceso de formación de enlaces cuando los átomos se aproximan unos a otros para formar una molécula o un sólido. Se puede escribir entonces:

$$\rho = \rho_d + \sum_a \rho_a, \quad (15)$$

donde la sumatoria se extiende sobre todos los átomos del sistema. Las densidades atómicas aisladas se calculan utilizando los mismos exponentes de Slater indicados anteriormente.

La fuerza electrostática que actúa sobre uno de los núcleos, al que llamaremos b , puede calcularse a medida que éste se acerca a otro átomo a para formar la molécula ab .

Al integrar la fórmula de Hellmann-Feynman [19], que nos da la fuerza que actúa sobre el núcleo b , se puede calcular la energía exacta de la molécula [20]. La fuerza correspondiente es debida tanto a la interacción entre la distribución ρ_a y el núcleo b como a la interacción internuclear $a-b$, ya que la fuerza sobre el núcleo b debida a ρ_b es cero. Teniendo en cuenta que la componente de repulsión nuclear aumenta más rápidamente que la fuerza atractiva entre ρ_a y el núcleo b , al considerar la fuerza total sobre el núcleo b , se obtiene una energía neta repulsiva E_r . Por otra parte, la densidad ρ_d actúa con una fuerza atractiva sobre b , la que integrada conduce a una energía atractiva llamada *energía de deslocalización* E_d . Podemos escribir entonces:

$$E_{total} = E_d + E_r, \quad (16)$$

donde

$$E_r(R_b) = Z_b \left[\frac{Z_a}{|R_{ab}|} - \int \frac{\rho_a(\vec{r})}{|R_b - \vec{r}|} d\vec{r} \right]. \quad (17)$$

siendo R y r las coordenadas nucleares y electrónicas respectivamente, Z la carga sobre cada átomo y R_{ab} la distancia internuclear.

La energía de deslocalización E_d se debe a las redistribuciones de densidad de carga que ocurren a medida que los átomos a y b se aproximan para formar el enlace, y se puede evaluar con la expresión:

$$E_d(R_b) = -Z_b \int_{\infty}^{R_b} \int \rho_d(R'_b, \vec{r}) \frac{d|R_b - \vec{r}|}{dR'_b} d\vec{r} dR'_b. \quad (18)$$

Dado que ρ_d no es una función conocida, E_d no se puede calcular directamente por integración de la fuerza sobre el núcleo a . No obstante, en una muy buena

aproximación la energía de deslocalización electrónica puede ser tratada como el cambio en la energía orbital molecular de valencia, ΔE_{OM} :

$$\Delta E_{orbital-molecular} = \sum_i n_i \varepsilon_i^{OM} - \sum_a \sum_i n_i \varepsilon_i^{OA}, \quad (19)$$

donde OA significa orbital atómico de valencia y n_i es el número de ocupación orbital (0, 1 ó 2). Las sumas se extienden sobre los i orbitales de los átomos a . Notemos que el método ASED se puede ver como una extensión del EH con una adecuada elección de los términos repulsivos carozo-carozo adicionales. ΔE_{OM} se calcula usando un hamiltoniano de EH modificado. Como en el formalismo EH, los elementos diagonales son iguales al valor negativo del potencial de ionización del nivel de valencia (VSIP) del átomo considerado a . A fin de obtener una mejor reproducción de las energías de disociación, Anderson propuso una nueva forma de calcular los elementos no diagonales de átomos diferentes [21]:

$$H_{ij}^{ab} = 1.125 \left(H_{ii}^{aa} + H_{jj}^{bb} \right) S_{ij}^{ab} \exp(-0.13 R_{ab}), \quad (20)$$

donde R_{ab} es la distancia entre átomos a y b . Esta expresión se puede ver como una modificación de la fórmula de Wolfsberg-Helmholtz (13), donde K es de la forma:

$$K = k \exp(-\delta R_{ab}), \quad (21)$$

con $k = 2.25$ y $\delta = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$. El efecto práctico del término exponencial es disminuir la energía de interacción al incrementarse R , provocando un pronunciado incremento en la curva de energía potencial entre átomos, remediando de esta forma el problema de la falta de definición en las curvas de disociación producidas por métodos EH estándar.

En el caso de enlaces heteronucleares, la energía total (16) podría ser evaluada integrando la fuerza sobre el núcleo a o sobre el b . Las componentes E_r y E_d resultarán diferentes en cada caso pero su suma es siempre la misma. Sin embargo al aproximar E_d mediante ΔE_{OM} (19) esta energía está simetrizada y solamente podrá variar E_r de acuerdo al núcleo considerado en el cálculo. En general, se obtienen mejores resultados cuando E_r se calcula usando el núcleo más electropositivo y la densidad de carga del más electronegativo [22, 23]. Calzaferri y col. han sugerido utilizar el promedio entre este último caso y aquél en que los roles a y b se intercambian [24].

1.1.4 El Método Poblacional de Mülliken

Normalmente se desea tener una noción de la distribución de cargas electrónicas entre los distintos átomos constituyentes de la molécula. En el contexto de la teoría de orbitales moleculares se emplea habitualmente el denominado Análisis Poblacional de Mülliken [25, 26]. Esta es la forma utilizada en los cálculos realizados con el método ASED.

Según Mülliken la densidad de carga puede ser escrita:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \omega_i |\varphi_i(\vec{r})|^2, \quad (22)$$

donde φ_i es un orbital molecular y ω_i su correspondiente ocupación. Integrando la ecuación anterior en todo el espacio el resultado es N , el número total de electrones de valencia que intervienen en los orbitales moleculares:

$$\int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) = \sum_i \omega_i \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \sum_i \omega_i = N. \quad (23)$$

Recordemos que se toma cada orbital molecular como una LCAO de orbitales atómicos j para cada átomo a :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_a \sum_i C_{ij}^a \phi_j^a(\vec{r}). \quad (24)$$

Utilizando la ecuación (24) para evaluar cada integral de la suma (23), resulta:

$$\int |\varphi_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \sum_a \sum_j \sum_b \sum_k C_{ik}^{b*} C_{ij}^a S_{jk}^{ab} = 1. \quad (25)$$

De este modo:

$$N = \sum_i \sum_a \sum_j \sum_b \sum_k \omega_i C_{ik}^{b*} C_{ij}^a S_{jk}^{ab}. \quad (26)$$

Mülliken propone [25, 26] definir la población electrónica de valencia del átomo a como:

$$n_a = \sum_i \sum_j \sum_b \sum_k \omega_i C_{ik}^{b*} C_{ij}^a S_{jk}^{ab} = \sum_i \sum_j \sum_k \omega_i \left[|C_{ik}^a|^2 + \sum_{b \neq a} C_{ik}^{b*} C_{ij}^a S_{jk}^{ab} \right]. \quad (27)$$

El número total de electrones de valencia N queda repartido entre el número total de átomos involucrados a ,

$$N = \sum_a n_a. \quad (28)$$

La carga neta o transferencia de carga del átomo a , resulta:

$$\Delta q_a = -n_a + (z - N_c), \quad (29)$$

donde z es la carga nuclear del átomo a y N_c el número de electrones internos (excluyendo a los de valencia).

La población de solapamiento entre dos átomos a y b definida por:

$$P_{\text{solapamiento}} = \sum_i \sum_j \sum_k C_{ik}^{b*} C_{ij}^a S_{jk}^{ab}, \quad (30)$$

es habitualmente tomada como una medida de la magnitud del enlace entre los átomos a y b [9].

1.1.5 Cálculo de las Densidades de Estado

Una metodología conveniente para analizar la estructura electrónica de un racimo metálico y compararla con datos espectroscópicos consiste en la construcción de las llamadas curvas de *Densidad de Estados* (DOS). La densidad electrónica total de estados de un metal está dada por [27]:

$$\rho(E) = \sum_i \delta(E - \varepsilon_i), \quad (31)$$

donde la suma se extiende sobre todos los estados electrónicos i . El uso de esta expresión en el caso de sólidos infinitos o semi-infinitos conduce a una distribución continua de estados. En el caso de racimos, dado que existe un número finito de estados discretos, las funciones δ de (31) se suelen reemplazar por funciones gaussianas para simular el efecto de la continuidad de estados o para incorporar los efectos de ancho finito que se observan en las espectroscopías electrónicas. La DOS se escribe entonces así:

$$\rho(E) = \sum_i g(E - \varepsilon_i) \quad (32)$$

$$g(E - \varepsilon_i) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left[-(E - \varepsilon_i)^2 / 2\sigma^2\right],$$

donde la suma se hace sobre todos los estados discretos y σ es el parámetro de ancho de la gaussiana, que está relacionado con el ancho a la altura media (FWHM, siglas en inglés) por $\text{FWHM} = 2.335 \sigma$. Destacamos que en el modelo de racimos la relación de estados superficiales respecto a los estados del seno del sólido es pequeña, de modo que la densidad total de estados del sólido está determinada principalmente por las contribuciones del seno del mismo.

A fin de obtener información sobre la estructura electrónica superficial o sobre la estructura electrónica de una región local del sólido se define la *Densidad Local de Estados* (LDOS). En la misma los estados son ponderados mediante una densidad local de carga, por ejemplo aquellos provenientes del Método Poblacional de Mülliken. En el marco de una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), la contribución a la densidad local de estados del átomo a debido al orbital atómico j se puede escribir:

$$\rho_j^a(E) = \sum_i w_j^a(E_i) g(E - \varepsilon_i). \quad (33)$$

donde w_j^a es la contribución del orbital i a la población del orbital j del átomo a .

La LDOS del átomo a es:

$$\rho^a(E) = \sum_j \rho_j^a(E). \quad (34)$$

La DOS total resulta igual a la suma de las LDOS de todos los átomos:

$$\rho(E) = \sum_a \rho^a(E). \quad (35)$$

Podemos definir además una densidad de estados relacionada con la población de solapamiento entre dos átomos a y b (29). Se denomina por sus siglas en inglés COOP

(población de solapamiento orbital cristalino) u OPDOS (*Densidad de Estados de Poblaciones de Solapamiento*) [28]:

$$OPDOS_{ab}(E) = \sum_i P_{\text{solapamiento}}^{ab}(\varepsilon_i) g(E - \varepsilon_i), \quad (36)$$

donde $P_{\text{solapamiento}}^{ab}(\varepsilon_i)$ es la contribución del orbital molecular i a la OP entre a y b . La OPDOS puede interpretarse como una densidad de estados ponderada, cuya magnitud depende del solapamiento y de los coeficientes orbitales. Valores positivos de OPDOS corresponden a regiones de estados enlazantes mientras que valores negativos a regiones de estados antienlazantes.

Finalmente se puede definir una densidad de estados proyectada sobre un orbital molecular de una molécula (por ejemplo sobre el orbital 2π de etileno) denominada por sus siglas en inglés, projected LDOS [29]:

$$projected\ LDOS_m(E) = \sum_i |P_m(\varepsilon_i)|^2 g(E - \varepsilon_i), \quad (37)$$

donde $P_m(\varepsilon_i)$ es la proyección del orbital molecular m de la molécula sobre el orbital molecular i del sistema *molécula + sustrato*. Esta proyección se calcula haciendo el producto escalar entre los orbitales m e i . Notemos que la integración de projected LDOS(E) sobre los estados ocupados hasta el nivel de Fermi es una medida de la población electrónica del orbital m [29].

En realidad si consideramos que la molécula y el racimo metálico constituyen dos fragmentos de los cuales se calculan independientemente sus orbitales moleculares, resulta que todos combinados no constituyen una base completamente ortogonal. Esto se debe a que el solapamiento de los orbitales de la molécula con los orbitales del racimo no siempre resulta nulo. Por lo tanto no es válido decir que:

$$\sum_m |P_m(\varepsilon_i)|^2 = 1. \quad (38)$$

Si conservamos la idea de que $P_m(\varepsilon_i)$ nos da la probabilidad cuántica de observar el estado $|m\rangle$ del fragmento en el estado $|i\rangle$ del sistema *molécula + substrato*, podemos definir la siguiente población $|m\rangle$:

$$q(i, m) = \frac{|P_m(\varepsilon_i)|^2}{\sum_{\substack{m \\ \varepsilon \text{ fragmento}}} |P_m(\varepsilon_i)|^2} N_{\text{fragmento}}, \quad (39)$$

donde $N_{\text{fragmento}}$ es la población electrónica del fragmento calculada en el marco del análisis poblacional de Mülliken.

Finalmente projected LDOS(E) queda:

$$\text{projected LDOS}_m(E_m) = \sum_i q(i, m) g(E - \varepsilon_i). \quad (40)$$

1.2 La teoría del Funcional de la Densidad

Una alternativa a los métodos basados en la función de onda viene dada por la teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En DFT, la magnitud central no es la función de onda $\Psi(1, \dots, N)$ sino la densidad electrónica $\rho(r)$. Dicha teoría es la metodología más utilizada hoy en día para la realización de simulaciones de estructura electrónica y dinámica molecular.

Thomas y Fermi en los 1920s, aproximaron la distribución electrónica de un átomo haciendo uso de consideraciones estadísticas. Sin embargo, fueron los trabajos de

Hohember y Kohn (HK) [30] en 1964, demostrando dos teoremas que daban un marco teórico a las ideas originales, y luego Kohn y Sham (KS) [31], en 1965, los que establecieron las bases de la DFT moderna.

El primer teorema de HK legitima el uso de la densidad como variable fundamental del problema que determina todos los aspectos de la estructura electrónica. El teorema establece que existe una relación biunívoca entre el potencial externo $v(\mathbf{r})$ y la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Es posible entonces escribir una ecuación para la energía electrónica total de un sistema arbitrario de N electrones en términos de la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, de una forma completamente general como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] , \quad (41)$$

Donde $T[\rho(\mathbf{r})]$ y $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ son los funcionales de la energía cinética y de la repulsión electrónica respectivamente.

El segundo teorema establece que dado un potencial externo $v(\mathbf{r})$, la densidad del estado fundamental correcta $\rho(\mathbf{r})$ minimiza la energía del estado fundamental E , que es un funcional unívocamente determinado por $\rho(\mathbf{r})$.

$$E[\rho(\mathbf{r})] \leq E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] , \quad (42)$$

donde $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ es una densidad de prueba que cumple con la condición $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) > 0$ y

$$\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d^3r = N , \text{ siendo } N \text{ el número de electrones del sistema.}$$

Este teorema, cuya prueba es extraordinariamente sencilla, garantiza la existencia de una funcional de la energía $E[\rho(\mathbf{r})]$ que llega a su mínimo para la densidad $\rho(\mathbf{r})$ correcta pero no predice ninguna forma explícita para ella, es decir para $T[\rho(\mathbf{r})]$ y $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$.

1.2.1 Teoría de Kohn-Sham

Para solucionar el problema de la indeterminación del funcional $T[\rho(r)]$, KS introducen un conjunto de funciones auxiliares que permiten calcular la energía cinética y a la vez controlar el error cometido al efectuar dicha aproximación.

La densidad electrónica de un sistema de N electrones puede escribirse en forma exacta como:

$$\rho(r) = \sum_i^{\infty} n_i |\Psi_i(r)|^2, \quad (43)$$

donde $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ es el conjunto completo de funciones monoeléctricas usadas para construir la función de onda exacta y $\{n\}$ es el conjunto de números de ocupación. La energía cinética de dicho sistema es

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^{\infty} n_i \langle \Psi_i(r) | \nabla_i^2 | \Psi_i(r) \rangle \quad (44)$$

KS propusieron aproximar la energía cinética exacta del sistema, $T[\rho(r)]$, con la de un sistema de electrones no interactuantes sometidos únicamente a la acción de un potencial externo $v_s(r)$, gobernados por el Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \hat{\nabla}_i^2 + v_s(r), \quad (45)$$

y cuyo estado fundamental se describe por la función de onda

$$\Psi_s(r_1 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\Psi_1(r_1) \dots \Psi_N(r_N)] \quad (46)$$

La densidad electrónica asociada a Ψ_s se escribe como:

$$\rho_s(r) = \sum_i^N n_i |\Psi_i(r)|^2, \quad (47)$$

y la energía cinética se calcula a partir de:

$$\langle T_s \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^N n_i \langle \Psi_i(r) | \nabla_i^2 | \Psi_i(r) \rangle \quad (48)$$

El sistema de referencia no interactuante se define de forma tal que si la densidad $\rho_s(r)$ fuera exactamente igual a la densidad del sistema real $\rho(r)$; de esta manera, la energía total del sistema de N electrones interactuantes se puede escribir como:

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T[\rho(r)] + T_s[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \\ &+ J[\rho(r)] - J[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr \\ &= T_s[\rho(r)] + J_s[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho(r)], \end{aligned} \quad (49)$$

donde

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr', \quad (50)$$

es la interacción coulombica y:

$$E_{xc}[\rho(r)] = V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)] + T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] \quad (51)$$

es la energía de intercambio y correlación conformada por la parte no clásica de la interacción electrónica y por el error cometido al reemplazar el verdadero funcional de la energía cinética por el correspondiente al sistema de electrones no interactuantes.

Para asegurar la representación del funcional de la energía cinética a través de $T_s[\rho(r)]$, se requiere aplicar el Principio Variacional a la expresión (49) sujeta a la condición (47) y a la condición de ortonormalidad de los elementos $\{\psi(\mathbf{r})\}$. Así se define el nuevo funcional contemplando la ortonormalidad de las funciones auxiliares:

$$\Omega[\{\Psi_i(r)\}] = E[\rho(r)] \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) dr, \quad (52)$$

donde $\{\varepsilon\}$ es el conjunto de multiplicadores de Lagrange que aseguran la ortonormalidad mencionada.

El Principio Variacional establece, para que $E[\rho(r)]$ sea un mínimo se debe cumplir:

$$\Omega[\{\Psi_i(r)\}] = 0 \quad (53)$$

Lo que conduce al conjunto de ecuaciones:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \right] \Psi_i(r) = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \Psi_j(r) \quad i=1, \dots, N \quad (54)$$

donde

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (55)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (56)$$

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (57)$$

El conjunto de ecuaciones (54)-(57) constituye las ecuaciones de Kohn-Sham.

El potencial efectivo $v_{ef}(\mathbf{r})$, depende de la propia solución, $\{\psi(\mathbf{r})\}$, lo que convierte al método en autoconsistente.

La energía total puede calcularse a partir de la expresión:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] - \int v_{xc}(r)\rho(r) dr \quad (58)$$

1.2.2 VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package)

El programa de cálculo que se utilizó es VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [32, 33], un paquete de cálculo complejo disponible para las plataformas LINUX y PowerMac que permite desarrollar simulaciones de dinámica molecular (MD) mecano-

cuánticas a nivel ab initio a partir de pseudopotenciales y ondas planas. En la actualidad VASP se ha transformado en un fuerte pilar de la disciplina de Ciencia de Materiales Computacional.

VASP está basado en una aproximación local de densidad (a temperatura finita) con la energía libre como cantidad variacional y una evaluación exacta del estado instantáneo del estado fundamental electrónico a cada paso de MD. Para evitar los problemas del método original de Car-Parrinello, basado en la integración simultánea de las ecuaciones electrónicas y las ecuaciones de movimiento de los iones, en VASP se utilizan esquemas eficientes para la diagonalización de matrices y una combinación eficaz de mezclado de densidad del tipo Pulay/Broyden. La interacción entre iones se describe así mismo por pseudopotenciales Vanderbilt “ultra-soft” (USPP) o por los métodos de onda proyectada aumentada (PAW), lo cual permite mantener muy pequeño el tamaño del conjunto de base (basis-set) incluso para los metales de transición y elementos de la primera fila de la tabla periódica. De esta forma, generalmente no se requieren más de 100 ondas planas por átomo para describir la totalidad del material, obteniéndose en muchos casos una descripción confiable con sólo 50 ondas por átomo. Útil para sistemas con hasta 4000 electrones de valencia, en VASP los ciclos de autoconsistencia son tradicionales, mientras que los métodos numéricos logran una combinación eficiente y robusta para la solución autoconsistente del funcional de Kohn y Sham. Finalmente, VASP incluye también una sección que permite determinar automáticamente la simetría de cualquier configuración. Los cálculos se realizaron empleando el método PAW para la totalidad de electrones de Bloch [34] y la denominada aproximación de gradiente generalizado (GGA) para el intercambio y la correlación electrónicos. Se aplicó además en todos los cálculos un corte optimizado en la energía cinética, mientras que en el muestreo del espacio k se utilizó el

esquema de Monkhorst-Pack [35]. En el cálculo de la energía se incluyó además la polarización de espín.

Referencias

- [1] J. Hafner, *Acta Mater.* 48 (2000) 71.
- [2] E. Hückel, *Z. Physik* 70 (1931) 204.
- [3] E. Hückel, *Z. Physik* 76 (1932) 628.
- [4] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397.
- [5] A. B. Anderson, R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 4545.
- [6] A. B. Anderson, *J. Catal.* 67 (1981) 129.
- [7] R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.* 60 (1988) 601.
- [8] A. de Koster, R. A. Van Santen, *J. Catal.* 127 (1991) 141.
- [9] A. Turner, *Methods in Molecular Orbital Theory*, Prentice Hall, New Jersey, 1974.
- [10] I. Levine, *Química Cuántica*, Ed. AC, Madrid, 1977.
- [11] J. W. Richardson, R. R. Powell, W. C. Nievwpoort, E. Edgel, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 1057.
- [12] E. Clementi, D. Raimondi, *J. Chem. Phys.* 38 (1967) 2686.
- [13] H. Bash, H. B. Gray, *Theoret. Chim. Acta (Berl)* 4 (1966) 367.
- [14] W. Lotz, *J. Opt. Soc. Amer.* 60 (1970) 206.
- [15] A. Vela, J. L. Gazquez, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5688.
- [16] M. Wolfsberg, R. L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 837.
- [17] C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New York, 1964.
- [18] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 98 (1976) 7240.
- [19] A. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 2477.

- [20] A. B. Anderson, R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 4271.
- [21] A. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1187.
- [22] A. B. Anderson, R. W. Grimes, S. Y. Hong, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4245.
- [23] A. B. Anderson, S. Y. Hong, J. L. Smialek, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4250.
- [24] G. Calzaferri, L. Forrs, I. Kamber, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5366.
- [25] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- [26] J. L. Rivail, *Eléments de Chimie Quantique*, Inter Editions, Editions du CNRS, Paris, 1990.
- [27] R. P. Messmer, *The Nature of The Surface Chemical Bond*, Chapt. 2, Th. Rhodin and G. Ertl Ed. North-Holland, Amsterdam, 1979.
- [28] A. de Koster, A. P. J. Jansen, R. A. Van Santen, J. J. C. Geerlings, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 87 (1989) 263.
- [29] A. D. Van Langeveld, A. de Koster, R. A. Van Santen, *Surf. Sci.* 225 (1990) 143.
- [30] Hohenberg, P., Kohn, W. *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [31] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [32] G. Kresse, J. Furthmüller *Comp. Mat. Sci.* 6 (1996) 15.
- [33] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>
- [34] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [35] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.

Capítulo 3

ADSORCIÓN DEL ÁCIDO OLEICO EN LA SUPERFICIE NI(111)*

*Trabajo publicado en Applied Surface Science 258 (2012) 5903– 5908.

Resumen

En el presente capítulo se utiliza el método de Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica (ASED) con el fin de estudiar la adsorción del ácido oleico en la superficie Ni(111). Esta molécula presenta dos grupos activos, C=C y –COOH. Por lo tanto, es importante investigar la adsorción en la superficie metálica mediante el enlace C=C cuando la molécula adopta una geometría *horizontal* o sea paralela a la superficie y también cuando se adsorbe adoptando una geometría *vertical* con el enlace –COOH apuntando hacia la superficie de níquel. Los resultados indican que la geometría *horizontal* es más estable que la *vertical* y, por lo tanto, la adsorción a través del enlace C=C domina el proceso de adsorción. Los registros energéticos muestran una fuerte interacción con la superficie metálica. Los enlaces Ni-Ni, C=C y C-C se debilitan durante la adsorción a causa de la interacción enlazante entre los carbonos y la superficie de níquel. Los orbitales Ni $5d_z^2$ y $5d_{yz}$ y Ni $6p_x$ y Ni $6p_z$ juegan un rol importante en la unión con los orbitales C p_x , p_z . También se ha detectado una pequeña interacción Ni-H.

1. Introducción

Durante la hidrogenación de grasas comestibles que contienen enlaces carbono-carbono se producen reacciones simultáneas: los enlaces dobles pueden ser saturados, migrados o isomerizados desde la forma *cis* a la *trans*. Un objetivo en la hidrogenación de grasas es evitar la formación del isómero *trans* y productos totalmente saturados. De hecho, los efectos sobre la salud humana de las grasas *trans* han recibido creciente atención [1,2] y se considera que estas son tan perjudiciales como las grasas saturadas [3]. Algunos resultados indican que los ácidos de las grasas *trans* pueden propiciar enfermedades cardiovasculares [4, 5]. Estudios en la dieta han mostrado los potenciales efectos perjudiciales de las grasas *trans* en los niveles de colesterol LDL/HDL [6,7]. Los isómeros *trans* suelen aparecer en aceites sometidos a tratamientos térmicos a 190 °C. Por esta razón, se han producido varios intentos de reducir el contenido de los ácidos grasos *trans* en productos comestibles, especialmente en grasas comestibles hidrogenadas [8-10]. En sus investigaciones, Jacobs [11] mostró que la formación de ácidos grasos *trans* insaturados puede evitarse usando zeolitas debido a sus propiedades relacionadas a la selectividad asociada a su morfología. El grupo carbonilo es especialmente adsorbido sobre los sitios activos ubicados en los poros abiertos de las zeolitas con el fin de inhibir la adsorción y la consecuente isomerización de los enlaces olefínicos. En el estudio de la reactividad del ácido octadecatrienoico, Wolf [12] mostró que los isómeros *cis/trans* formados durante la hidrogenación parcial de aceites poseen una relación que varía de acuerdo a la composición inicial del aceite, la naturaleza del catalizador y la temperatura. La isomerización también se produce en catalizadores metálicos (Ni, Pd, Pt, Ru y Rh) debido a la formación de un compuesto intermediario que permite la rotación del enlace C=C [13-18]. Por otro lado, la isomerización *cis-trans* del oleato de metilo fue estudiada en presencia de catalizadores CoSn/ZnO bajo presión de hidrógeno, mostrando que la

isomerización *cis-trans* es fuertemente influenciada por la naturaleza de los sitios catalíticos [19].

Los ácidos grasos *trans* tienen consecuencias adversas para la salud. La Agencia de Alimentos y Drogas (Food and Drug Administration (FDA)) dictaminó que a partir del 1º de enero de 2006 las etiquetas nutricionales de todos los alimentos y suplementos deben indicar el contenido de grasas *trans* [20]. En la actualidad, siguen siendo necesarios estudios a fin de satisfacer las nuevas especificaciones de una menor concentración de isómeros *trans* en favor de los isómeros *cis*.

El objetivo del siguiente trabajo es estudiar la adsorción del ácido oleico ($C_{17}H_{33}COOH$) en la superficie Ni(111). El ácido oleico (*cis*-9-octadecenoico: OA) es un ácido graso monoinsaturado del tipo omega 9, lo que implica que tiene un único doble enlace entre carbonos. Es un ácido graso que se encuentra en la mayoría de las grasas animales y vegetales y es usado en fármacos, medicinas y nuevas aplicaciones electrónicas [21, 22].

La adsorción del ácido oleico en superficies de níquel es una etapa clave en varias reacciones catalíticas. El níquel es el catalizador más utilizado para la hidrogenación de aceites vegetales a causa de su alta actividad, selectividad, bajo costo y fácil remoción después de la reacción [23, 24]. La identificación de sitios activos y su asociación energética es importante en reacciones catalíticas heterogéneas. Debido a la complejidad del sistema hay carencia de información sobre la adsorción del ácido oleico en sitios activos, estructuras electrónicas y uniones químicas relacionadas al proceso de adsorción. Estos estudios aún continúan bajo discusión y serán promisorios a fin de optimizar el proceso industrial. Por otro lado, la dificultad para llevar a cabo estudios experimentales

a nivel molecular postula a los métodos computacionales como una herramienta adecuada para hacer frente a estos estudios.

2. Método teórico y modelo de adsorción

El sistema se modeló mediante un slab de dos dimensiones de espesor finito para simular la naturaleza semi-infinita de la superficie metálica Ni(111). Se empleó un slab de cinco capas como solución de compromiso entre la economía computacional y una precisión razonable. Solo a las tres primeras capas del slab se les permitió relajarse. Se comenzó la optimización con una constante de red para el níquel $a_0 = 3.473 \text{ \AA}$. La molécula fue adsorbida en uno de los lados del slab y no se consideraron las interacciones laterales. El número de átomos en la molécula del ácido oleico es 54; se adoptó una estructura inicial similar a la reportada por Misra y col. [28]. Durante los cálculos, la estructura de la molécula y el sustrato fueron optimizados a pasos de 0.02 \AA y una convergencia en la energía de 0.01 eV . Una vista superior esquemática de la estructura optimizada de la molécula del ácido oleico adsorbida sobre la superficie Ni(111) se muestra en la Fig. 1. La molécula del ácido oleico puede considerarse compuesta de dos partes separadas por el enlace C=C. Una parte de la molécula presenta un grupo carboxílico (-COOH) como grupo terminal mientras que la otra termina con un grupo metilo. Ambas partes están formadas por siete grupos -CH₂-. Durante la optimización, la molécula se adsorbe en la superficie Ni(111) y va adoptando una configuración curvada. Los cálculos indican que la diferencia de energía favorece la forma no-planar. Esto va de acuerdo con la estructura adoptada por la molécula de ácido oleico en concordancia con la configuración *cis* [28]. La Fig. 2 muestra los cuatro sitios examinados en la adsorción *horizontal* del ácido oleico sobre la superficie Ni(111), designados

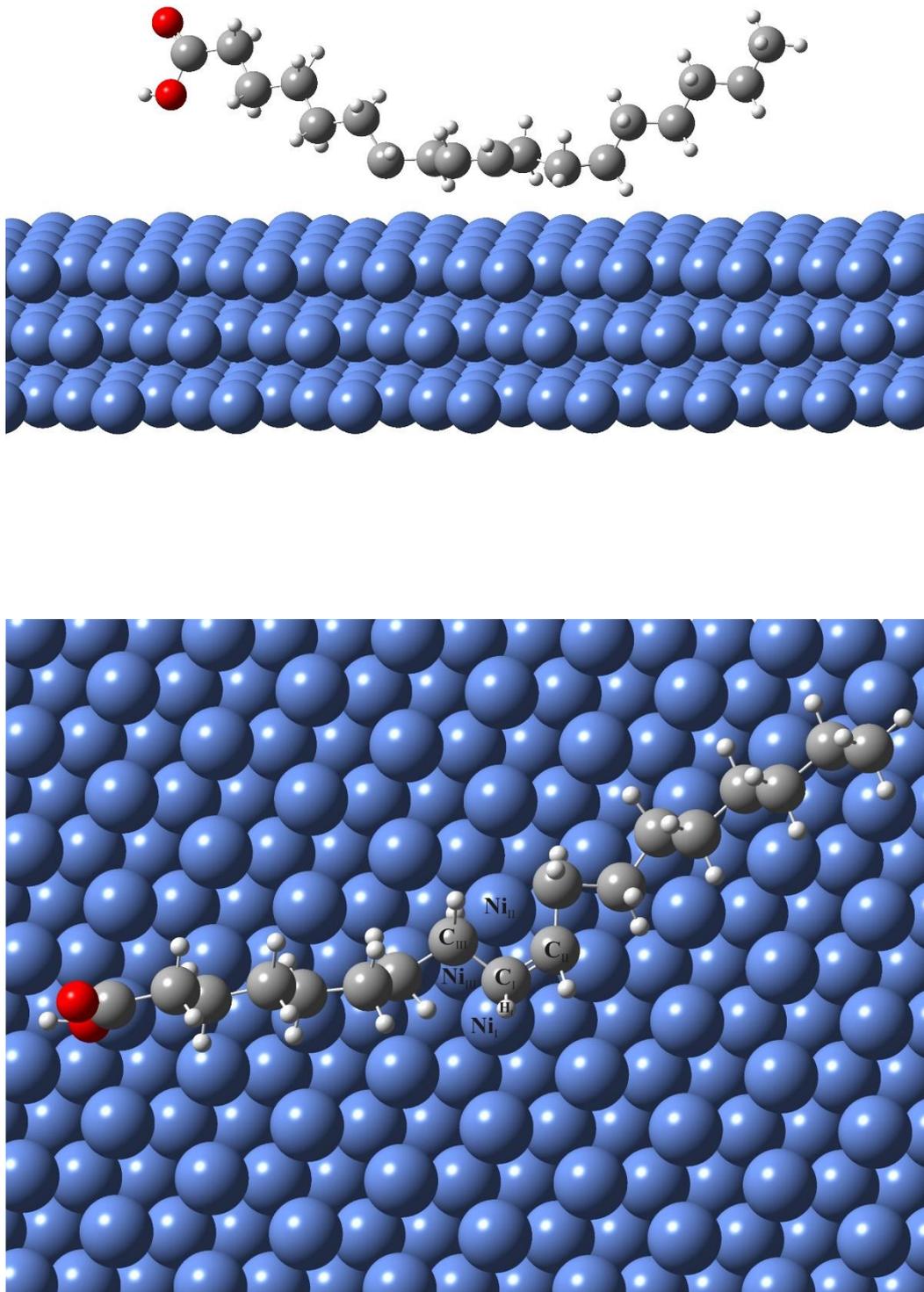


Fig. 1. Vista esquemática de la adsorción de *cis*-C₁₇H₃₃COOH sobre la superficie Ni(111).

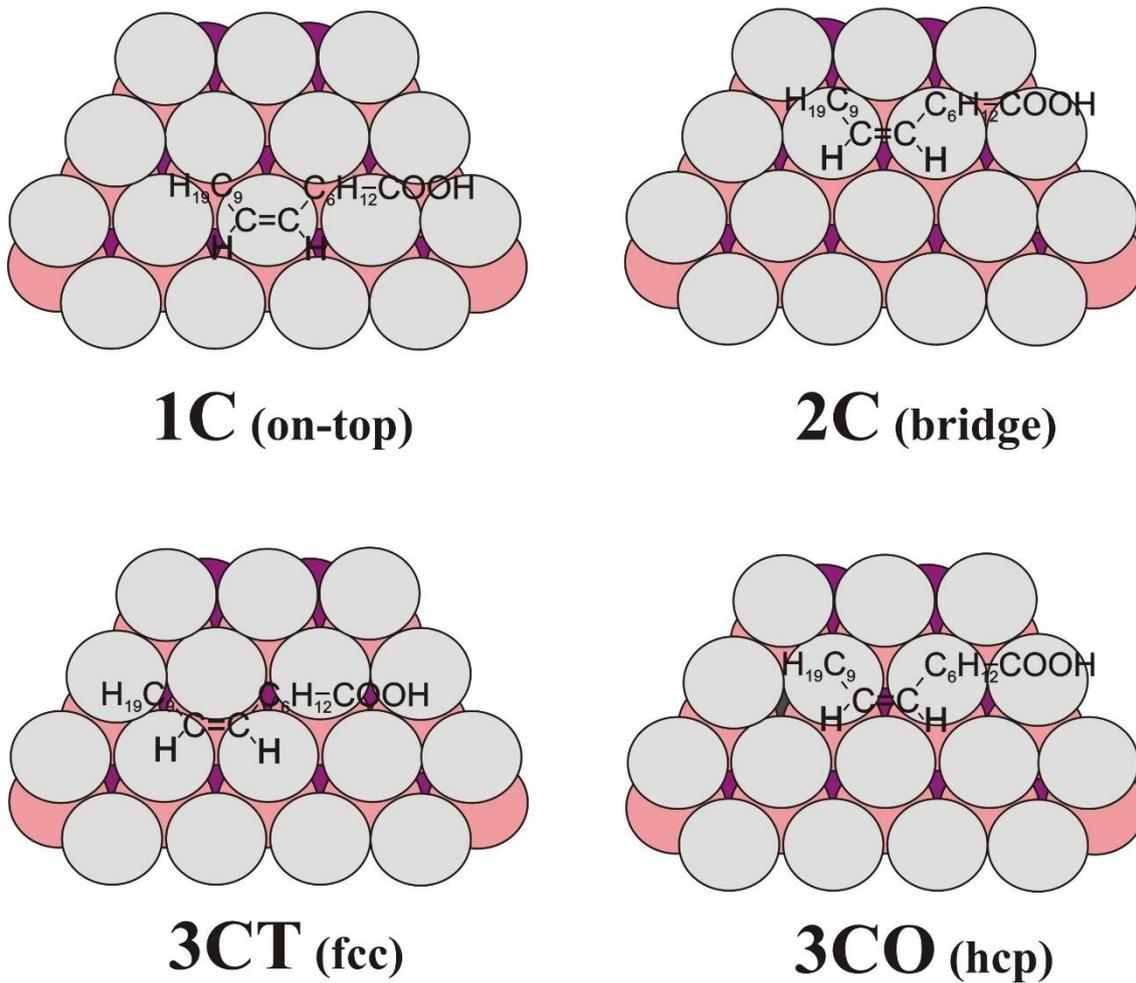


Fig. 2. Sitios de adsorción de *cis*-C₁₇H₃₃COOH sobre la superficie Ni(111).

de acuerdo con el número de coordinación: top (1C), bridge (2C), hcp (3CO) y fcc (3CT).

Por otro lado, la molécula del ácido oleico también tiene la posibilidad de ser adsorbida sobre la superficie de níquel a través del grupo carboxílico del ácido insaturado en lugar del doble enlace. Con el objeto de chequear la adsorción competitiva de los enlaces $-\text{COOH}$ y $\text{C}=\text{C}$ también se ha considerado la adsorción *vertical* del ácido oleico en la superficie Ni(111).

Los valores de energía de adsorción fueron calculados por medio de la siguiente diferencia total de energía:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{T}}(\text{OA/Ni}(111)) - E_{\text{T}}(\text{OA}) - E_{\text{T}}(\text{Ni}(111)) \quad (1)$$

donde OA/Ni(111), OA, y Ni(111) hacen referencia a la molécula del ácido oleico sobre la superficie de níquel, la molécula libre y la superficie de níquel aislada, respectivamente.

La distancia molécula-superficie fue optimizada a fin de obtener la energía mínima total y establecer el sitio de adsorción preferencial.

La optimización geométrica del ácido oleico sobre Ni(111) se llevó a cabo a través del método ASSED y el programa YAeHMOP [29, 30].

3. Resultados y discusión

Consideremos primero la adsorción *horizontal* del ácido oleico en la superficie Ni(111). Los gráficos correspondientes a las energías de adsorción se muestran en la Fig.

3. Se puede observar que las curvas de energía para los cuatro sitios de adsorción son diferentes y presentan mínimos bien definidos. Esto último indica la presencia

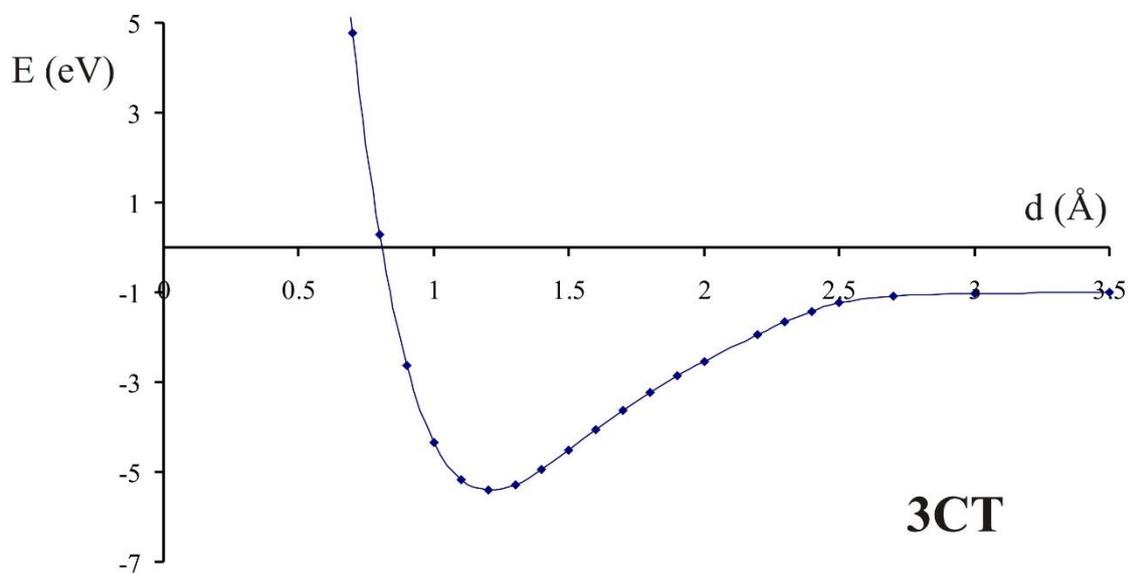
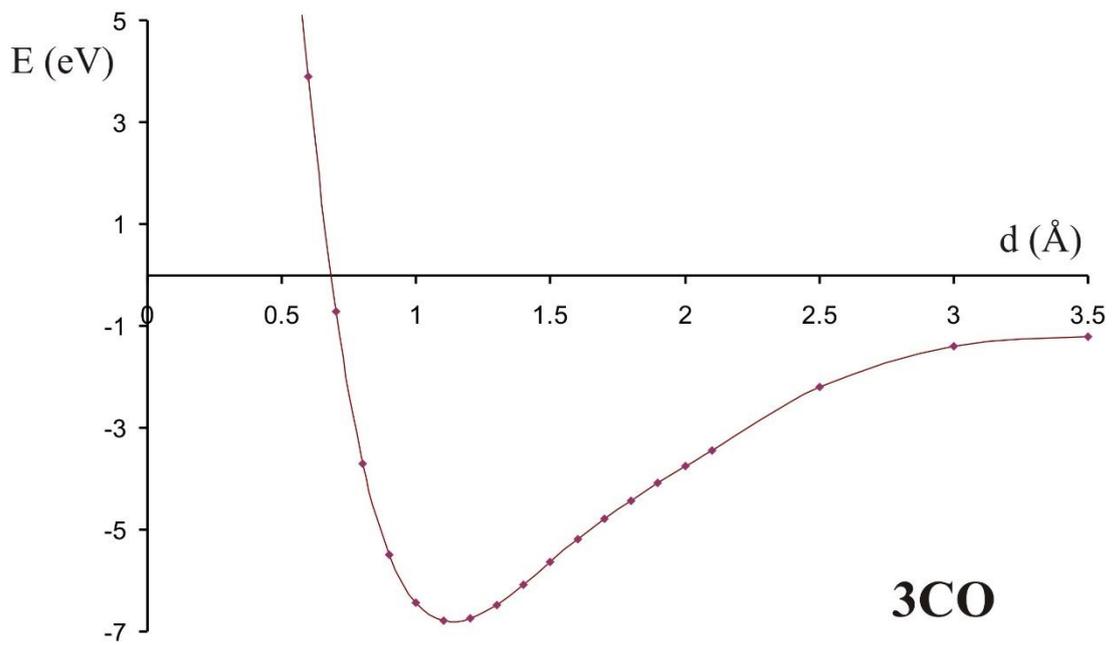


Fig. 3. Curvas de energía adiabática (eV) vs. distancia C=C (Å) para los sitios de adsorción de *cis*-C₁₇H₃₃COOH sobre Ni(111).

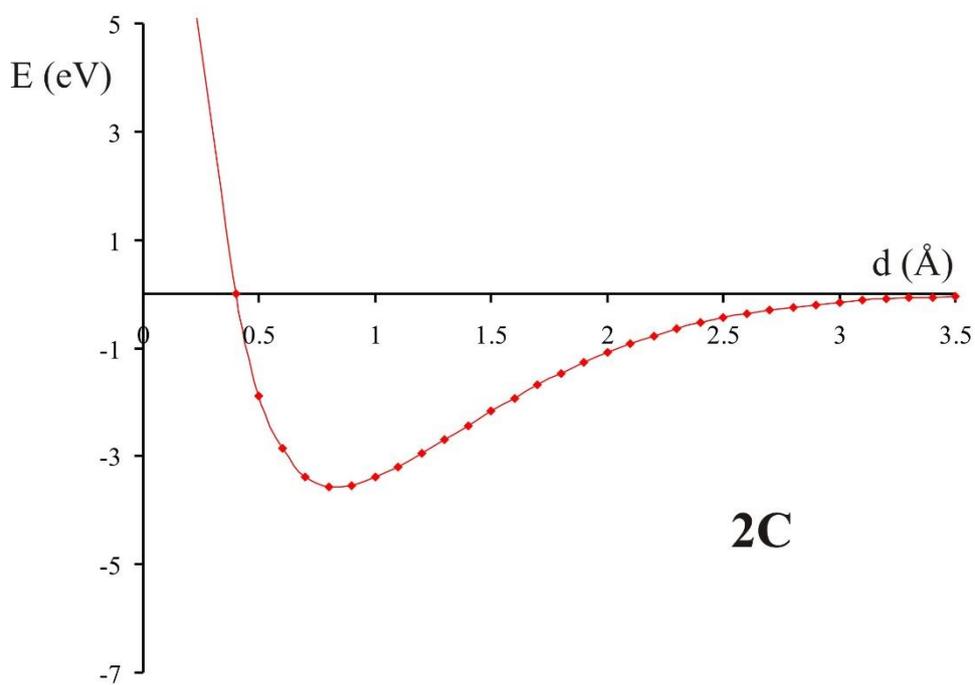
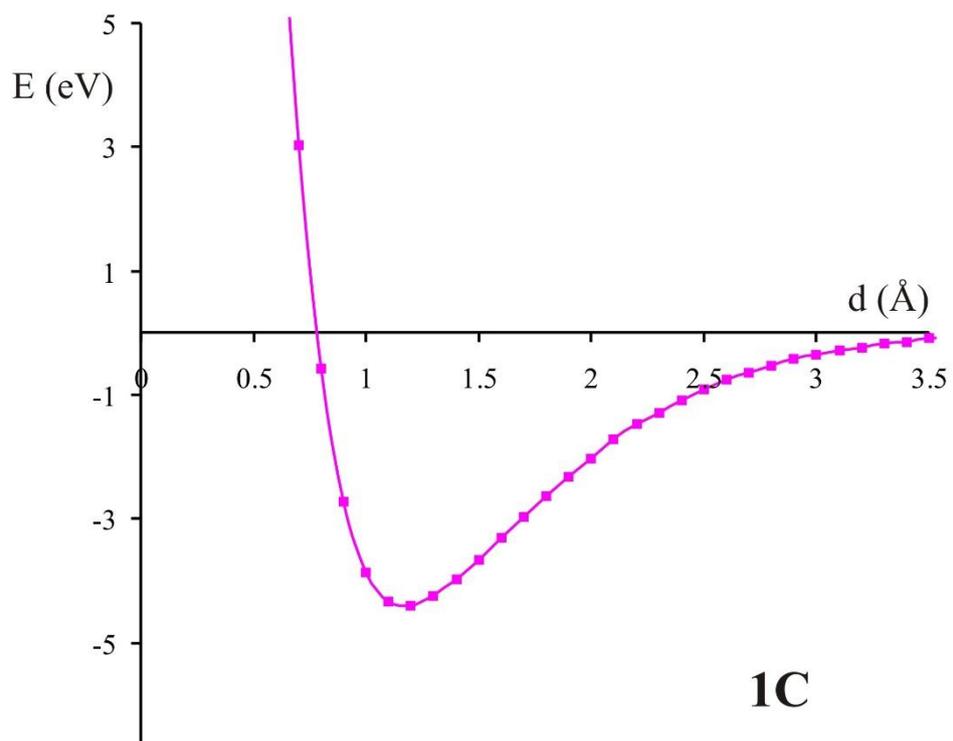
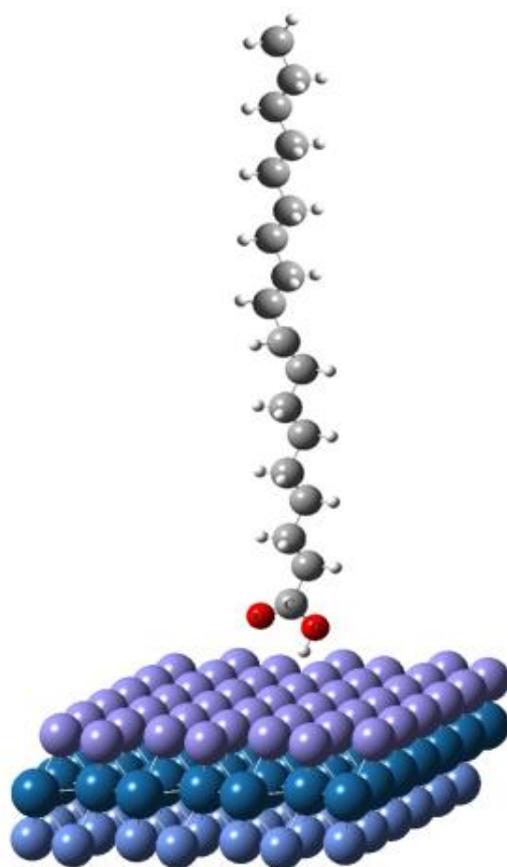


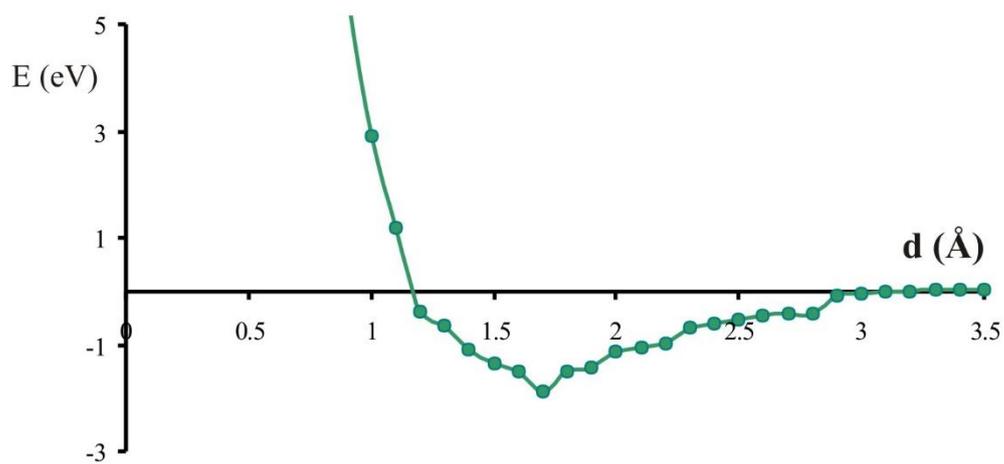
Fig. 3. (continuación) Curvas de energía adiabática (eV) vs. distancia C=C (Å) para los sitios de adsorción de *cis*-C₁₇H₃₃COOH sobre Ni(111).

de una fuerte atracción hacia la superficie. El sitio preferencial para la adsorción del doble enlace C=C sobre la superficie Ni(111) es el tricoordinado con simetría tetraédrica, 3CO, a una altura de equilibrio de 1.10 Å. La molécula se adsorbe cerca de la superficie y, por lo tanto, se ve influenciada por sus detalles geométricos. Por otro lado, la molécula de ácido oleico también puede ser adsorbida en la superficie a través del grupo carboxilo (ver Fig. 4(a)). La Fig. 4(b) muestra la correspondiente curva de energía adiabática. Puede observarse que el enlace -COOH es adsorbido a 1.7 Å de la superficie, con una energía de adsorción menos favorable, corroborando así que la adsorción a través del enlace C=C domina el proceso. En las últimas décadas la hidrogenación competitiva de los enlaces -COOH y C=C ha sido objeto de varios estudios y aun es considerada una tarea complicada, considerando que la hidrogenación del enlace C=C en catalizadores metálicos es normalmente mucho más rápida que la del enlace -COOH. Un ejemplo lo constituye la hidrogenación selectiva del ácido oleico y/o sus ésteres a alcoholes insaturados cuyo estudio se inicia con la dificultad de la hidrogenación selectiva de -COOH en presencia del doble enlace C=C [31].

A fin de analizar las interacciones electrónicas, consideramos la molécula adsorbida *horizontal* en el sitio 3CO, o sea, en el sitio de adsorción preferencial. La gráfica de densidades de estados (DOS) del ácido oleico dispuesto en la misma geometría que la molécula toma en la superficie, se muestra en la Fig. 5(c). La DOS es similar a la de la molécula aislada; sin embargo, todos los orbitales moleculares están localizados en valores de energía inferiores en comparación con la especie aislada, lo que representa una estabilización energética de la molécula después de la adsorción. Las bandas correspondientes al ácido oleico se han extendido después de la adsorción en la superficie metálica. Los orbitales p de la molécula interactúan sustancialmente con los



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Vista esquemática de la adsorción *vertical* del ácido *cis*-C₁₇H₃₃COOH sobre la superficie Ni(111) y (b) curvas de energía adiabática (eV) vs. distancia COOH-superficie (Å).

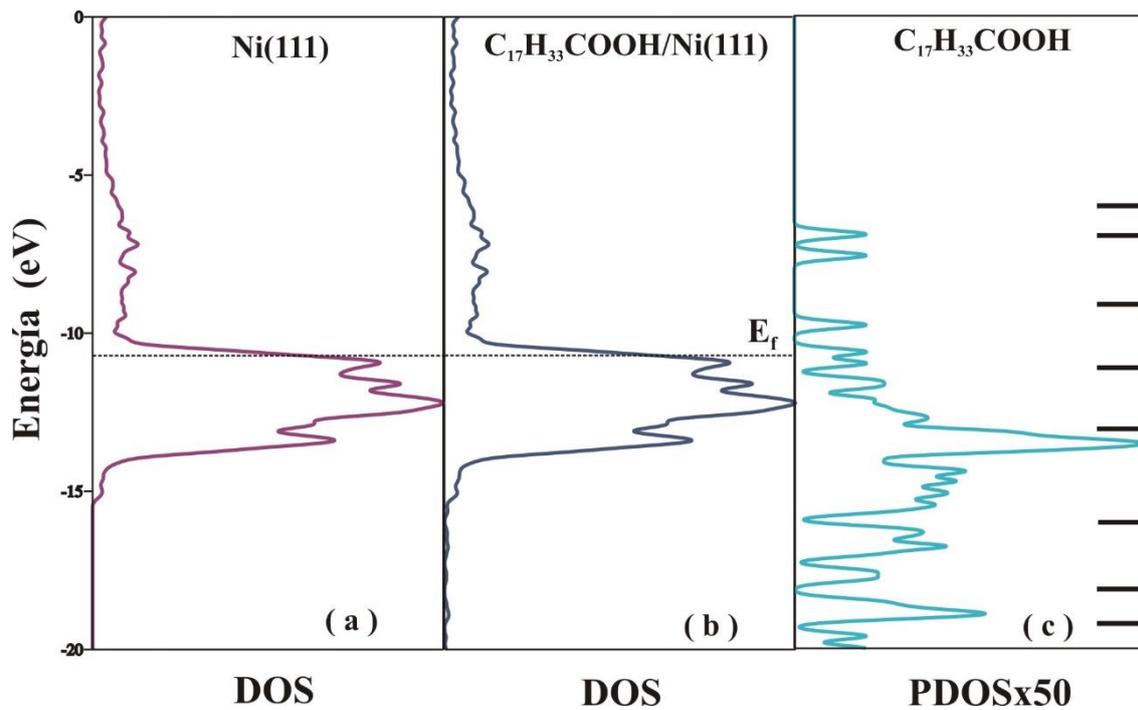


Fig. 5. (a) Dos Total para el sistema aislado Ni(111), (b) Dos Total para el sistema Ni(111)/*cis*-C₁₇H₃₃COOH y (c) DOS proyectada para la molécula *cis*-C₁₇H₃₃COOH adsorbida sobre la superficie. Las líneas a la derecha indican la posición de energía de los orbitales en la molécula *cis*-C₁₇H₃₃COOH aislada.

orbitales metálicos; la DOS de la molécula es empujada por encima del nivel Fermi y el cuerpo principal de la banda es empujado hacia abajo. Esto significa que la transferencia de electrones entre la molécula y la superficie ha ocurrido y que la molécula está interactuando con la superficie. En la Fig. 5(a), se muestra la DOS de la superficie aislada Ni(111). Sobre -15 eV se observa una extensa región debido a los orbitales d de la superficie Ni(111). En esta región hay contribuciones de los orbitales de frontera. La posición del nivel Fermi muestra que la mayoría de la banda d está llena. El ancho de la banda d es aproximadamente 4.0 eV para la superficie Ni(111) y 5 eV para el sólido tridimensional. Estos valores están de acuerdo con los resultados ab initio y semi empíricos reportados en la literatura [27, 32, 33]. La dispersión de las bandas p y s es mucho más grande que la de la banda d, lo que indica la naturaleza mucho más contraída de los orbitales d. La DOS del sistema ácido oleico/Ni(111) se muestra en la Fig. 5(b). La energía de Fermi de la superficie metálica se mueve ligeramente, a causa del finito espesor del slab y la transferencia de electrones entre el slab y el adsorbato. La DOS del sistema próxima al nivel de Fermi es dominada por el sustrato de níquel. A bajas energías, la DOS es modificada por la molécula adsorbida. El máximo de la densidad de Ni d se encuentra justo en el nivel HOMO de la molécula de ácido oleico, lo que explica la interacción electrónica. Es evidente que el HOMO y el LUMO de la molécula están dispersos (ver Fig. 5(c)), lo que también es indicativo de la interacción molécula-superficie. Casi todos los orbitales moleculares interactúan con la superficie del metal, a excepción de los que se encuentran a menor energía. Durante la adsorción se produce una mezcla de orbitales σ y π . La curvatura de la molécula fuera del plano C=C se remonta a las interacciones π y la reorientación de los orbitales de frontera para un mejor solapamiento en el complejo molecular. Una vez que la molécula es adsorbida y la geometría optimizada, la energía más baja se obtiene con una flexión de la molécula lejos de la superficie.

Tabla I. Ocupación del orbital, carga neta y población de solapamiento (OP) para los átomos que participan en las interacciones.

Átomo	Ocupación orbital			Carga	Enlace	OP
	s	p	d			
C_I	0.9979	2.6458		0.3563 ^a	C_I=C_{II}	1.034 ^a
	1.0005	3.1419		-0.1423 ^b		1.170 ^b
C_{II}	0.9886	2.5071		0.5044 ^a	C_I-C_{III}	0.744 ^a
	0.9944	3.0837		-0.0782 ^b		0.834 ^b
C_{III}	0.9563	2.6006		0.4431 ^a	C_I-H_I	0.848 ^a
	0.9536	2.9030		0.1433 ^b		0.867 ^b
H_I	0.9359			0.0641 ^a	Ni_I-Ni_{II}	0.200 ^a
	0.9483			0.0517 ^b		0.220 ^b
Ni_I	0.6378	0.4124	8.8514	0.0983 ^a	Ni_I-Ni_{III}	0.165 ^a
	0.6592	0.4184	8.8537	0.0687 ^b		0.162 ^b
Ni_{II}	0.6148	0.3791	8.7856	0.2205 ^a	Ni_I-C_I	0.047 ^a
	0.6592	0.4184	8.8537	0.0687 ^b		0.047 ^a
Ni_{III}	0.6062	0.4167	8.2830	0.6941 ^a	Ni_I-H_I	0.009 ^a
	0.6012	0.4177	8.3139	0.6672 ^b		0.009 ^a

^a sistema *cis*-C₁₇H₃₃COOH/Ni(111)

^b *cis*-C₁₇H₃₃COOH o Ni(111) aislados

Ni_{II}, Ni_{III}: primeros vecinos de Ni_I ubicados en la primera y segunda capa respectivamente.

Los orbitales π de la molécula están involucrados en la unión con la superficie, esto se manifiesta en la dispersión de banda y los cambios en la estructura electrónica.

Los resultados de la Tabla I muestran que la transferencia de carga entre el sustrato y el adsorbato proviene principalmente de la interfaz entre C=C, sus enlaces vecinos C-C y C-H, y los átomos de Ni del sitio de adsorción. No hay interacción entre la molécula y la superficie que no sea en el sitio de unión. Como puede observarse en la Fig. 2, el ácido oleico es adsorbido en el sitio 3CO con su enlace doble C=C ubicado sobre tres átomos de Ni. Debido a la simetría molecular, se reportan solo los átomos y sus interacciones en un solo lado de la molécula y a partir del doble enlace, ya que las interacciones son similares del otro lado.

La interacción entre la molécula y el sustrato se analiza considerando las curvas de población de solapamiento orbital cristalino (COOP) para los enlaces Ni-Ni, C-C, C=C y C-H, antes y después de la adsorción. Estas curvas y los valores de población de solapamiento (OP) cambian después de la adsorción. Las curvas presentan picos enlazantes y antienlazantes debajo del nivel de energía de Fermi (E_f). La integración hasta el nivel Fermi da como resultado la OP total para las interacciones. Si comparamos las curvas de la Fig. 6, se observa una OP menor después de la adsorción, lo que indica que hay un debilitamiento de los enlaces C=C, C-C y C-H que participan en la interacción molécula-superficie. La Fig. 7 muestra también una disminución en el OP para los átomos de Ni vecinos en comparación con la OP calculada para el sistema aislado. Esto indica que los electrones son transferidos a algunos niveles más bajos de energía en la banda de

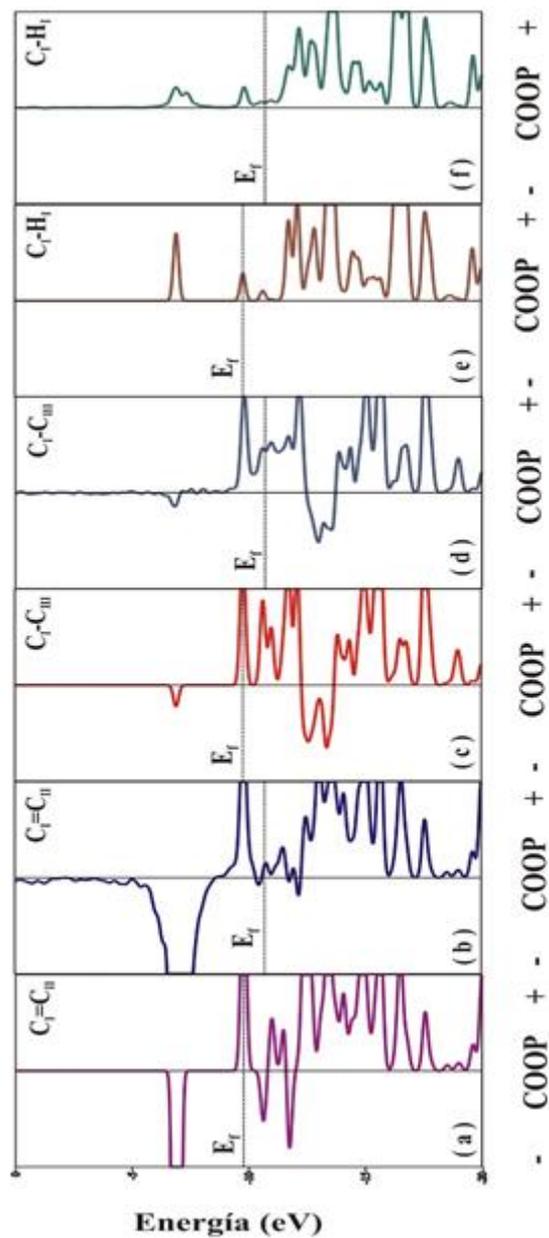


Fig. 6. Curvas COOP para el enlace C=C (a) antes y (b) después de la adsorción. Curvas COOP para el enlace C-C (c) antes y (d) después de la adsorción. Curvas COOP para el enlace C-H (e) antes y (f) después de la adsorción.

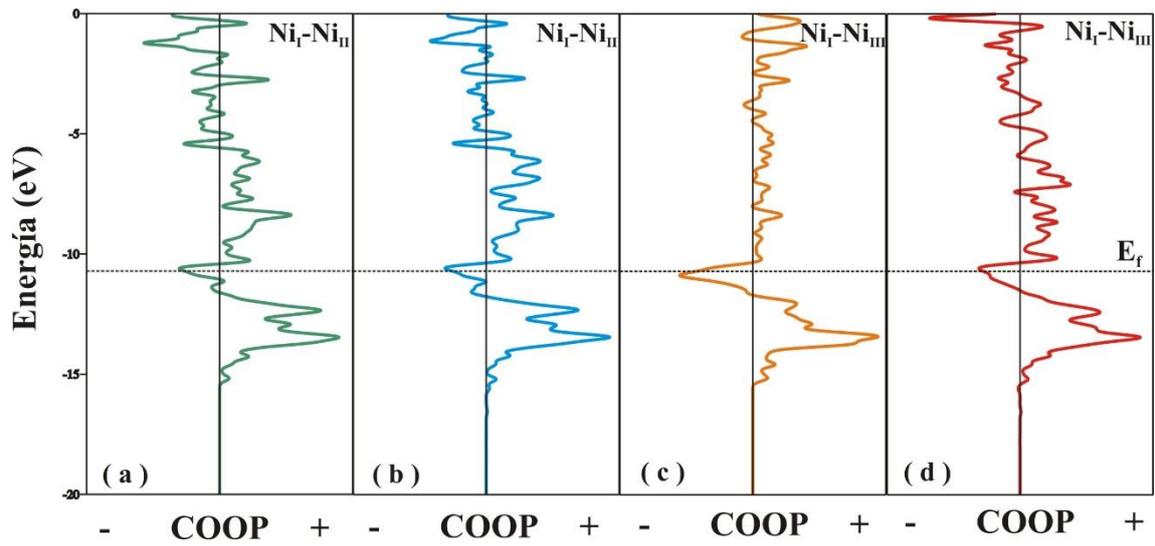


Fig. 7. Curvas COOP para el enlace Ni-Ni (a), (c) antes y (b), (d) después de la adsorción.

valencia y participan en la unión con los orbitales moleculares. Estados Ni-Ni antienlazantes se encuentran ahora ocupados. Hay una menor OP para el enlace metal-metal debido a la participación de los orbitales Ni p y Ni d en las interacciones superficie-molécula. Los valores calculados de OP se muestran en la Tabla I (ver referencias de numeración de los átomos del ácido oleico en la Fig. 1). Las OP C=C y C-C decrecen cerca de un 12 % y 11 %, respectivamente, después de la adsorción. Los enlaces C-H no sufren cambios significativos y solo decrecen un 2 %, indicando así que hay un ligero debilitamiento en el enlace C-H. Se produce una OP entre los átomos de C y Ni, mientras que la OP Ni-Ni decrece, esto indica que la unión adsorbato-superficie requiere principalmente que los enlaces C=C, C-C y Ni-Ni se debiliten. La OP Ni_I-Ni_{II} decrece un 9 % mientras que la OP Ni_I-Ni_{III} decrece menos del 2 %. Esto indica que las nuevas interacciones afectan principalmente la fuerza de los enlaces Ni-Ni vecinos. Los cambios en los enlaces Ni-Ni correspondientes a la segunda capa del slab son insignificantes.

La interacción que contribuye significativamente a la adsorción del ácido oleico es el enlace Ni-C (ver Tabla I). Por otra parte, se evidencia una interacción Ni-H pero presenta una muy pequeña población de solapamiento. Con el objeto de estudiar el enlace en detalle, se grafican las curvas COOP para las interacciones Ni-C y Ni-H. En la Fig. 8 se puede apreciar la contribución de la interacción Ni-C. La menor interacción Ni-H podría indicar que la deshidrogenación en la molécula no está siendo promovida. Esta es una condición deseada para el proceso de hidrogenación de aceites.

Las contribuciones orbitales a la adsorción molécula-metal (ver Tabla I) corresponden principalmente a los orbitales C_I p_x y C_I p_y (las poblaciones aumentan 34 % y 10 %, respectivamente), a los orbitales C_{II} p_x y C_{III} p_x (las poblaciones se incrementan un 42 % y 21 %, respectivamente) superpuestos con los orbitales Ni_I, Ni_{III} p_x, p_z, d_z² (las poblaciones cambian 10%, 13% y 5% (para Ni_I) y 35%, 5%,

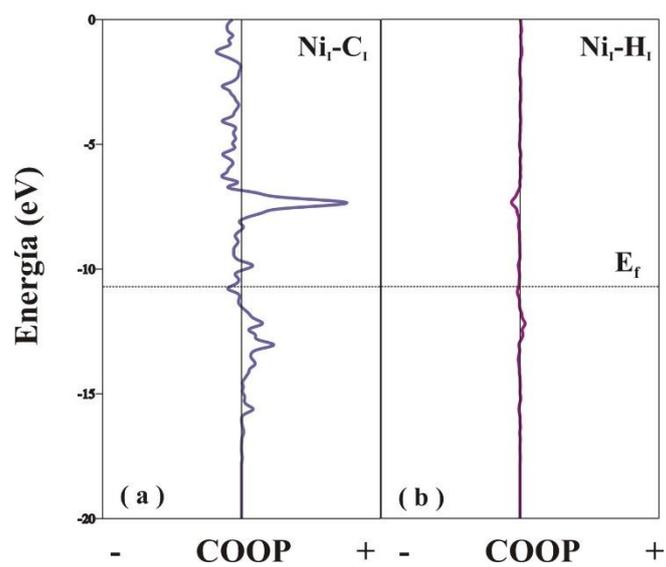


Fig. 8. Curvas COOP para los enlaces (a) Ni-C y (b) Ni-H.

y 2% (para Ni_{II}) respectivamente y el orbital Ni_{III} d_{yz} (la población aumenta un 2%). Es razonable que los orbitales d estén involucrados en la unión con la superficie dado que el rol de estos orbitales es crítico en la definición del sitio y la geometría de adsorción. Surge una unión entre el C y el metal debido a la cercanía de los niveles de valencia del C con las bandas s-d de Ni y debido a disponibilidad de los orbitales 2p C para efectuar una mejor interacción con orbitales d metálicos. Esto va de acuerdo con la predicción de que los orbitales p del carbono juegan un rol importante en los orbitales moleculares de frontera. Los lóbulos de estos orbitales están bien orientados y tienen la posibilidad de solaparse con los orbitales del metal.

4. Conclusiones

Se estudió la adsorción del ácido oleico sobre una superficie Ni(111) por medio de cálculos ASED. El análisis de la adsorción competitiva del enlace C=C versus el enlace -COOH muestra que la adsorción *horizontal* domina el proceso de adsorción. Las propiedades electrónicas de la molécula en la región cercana al doble enlace se modifican luego de la adsorción, mientras que la energía de adsorción depende del número de coordinación del sitio de adsorción. La adsorción con el centro del doble enlace de carbono ubicado sobre una posición tricoordinada con simetría octaédrica fue identificada como la más favorable en términos de energía. Los enlaces Ni-Ni, C=C y C-C se debilitan fundamentalmente debido a la interacción entre los carbonos del doble enlace y la superficie de níquel. La interacción principal proviene de los orbitales Ni p y Ni d que están implicados en la unión con los orbitales C p. También se detectó una pequeña interacción Ni-H que podría indicar que la deshidrogenación no es favorecida.

Referencias

- [1] M. B. Katan, P. L. Zock, R. P. Mensik, *Annu. Rev. Nutr.* 15 (1995) 473.
- [2] A. Beers, G. Mangnus, *Inform* 15 (2004) 404.
- [3] C. M. Omen, M. C. Ocke, E.J.M. Feskens, M. A. Van Erp-Baart, F.J. Kok, D. Kromhout, *Lancet* 357 (2001) 746.
- [4] J. E. Hunter, *Inform* 15 (2004) 51.
- [5] J.-M. Chardignya, C. Malpuech-Brugereb, *Nutr. Clin. Métab.* 21 (2007) 46.
- [6] R. Mensik, M. Katan, *N. Engl. J. Med.* 323 (1990) 439.
- [7] E. A. Emken, A. E. Bailey, T. H. Applewhite, *Inform* 5 (2004) 906.
- [8] J. M. Hasman, *Inform* 6 (1995) 1206.
- [9] A. J. Dijkstra, *Inform* 8 (1997) 1150.
- [10] M. B. Fernandez, G.M. Tonnetto, G.H. Crapiste, M.L. Ferreira, D.E. Damiani, J. Mol. Catal. A: Chem. 237 (2005) 67.
- [11] P. A. Jacobs, WO 98/54275 (1998).
- [12] R. L. Wolff, *OCL* 2 (1995) 391.
- [13] L. F. Albright, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 40 (1963) 16.
- [14] B. Nohair, C. Especel, G. Lafaye, P. Marecot, L. C. Hoang, J. Barbier, J. Mol. Catal. A: Chem. 229 (2005) 117.
- [15] R. R. Allen, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986) 1328.
- [16] M. Plourde, K. Belkacemi, J. Arul, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2382.
- [17] B. Xu, K.Y. Liew, J. Li, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84 (2007) 117.
- [18] A. F. Perez-Cadenas, F. Kapteijn, M.M.P. Zieverink, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 128 (2007) 13.

- [19] K. De Oliveira Vigier, J. Barrault, Y. Pouilloux, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 306 (2009) 102.
- [20] Food, Drug Administration, FDA acts to provide better information to consumers on trans fats. <http://www.fda.gov/>.
- [21] G. Witte, C. Woll, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1889.
- [22] F. Ferreira de Sousa, S. G. C. Moreira, S. J. dos Santos da Silva, J. Del Nero, P. Alcantara, *J. Bionosci.* 3 (2010) 1.
- [23] E. S. Jang, M.Y. Jung, D. B. Min, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 1 (2005) 22.
- [24] S. H. Liang, T. Yu, D.P. Liu, W.X. Wang, Y.P. Wang, X.F. Han, *J. Appl. Phys.* 109 (2011), 07C115.
- [25] A.B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1187.
- [26] G. F. Cabeza, N. J. Castellani, P. Legare, *Comput. Mater. Sci.* 17 (2000) 255.
- [27] E. Germán, S. Simonetti, E. Pronsato, A. Juan, G. Brizuela, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5831.
- [28] R. M. Misra, A. Jain, P. Tandon, S. Wartewig, V.D. Gupta, *Chem. Phys. Lipids* 142 (2006) 70.
- [29] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, 1988.
- [30] G.A. Landrum, YAeHMOP, is freely available on the World Wide Web at URL: <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html>, 2004.
- [31] M. J. Mendes, O. A. A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva, *Appl. Catal. A* 217 (2001) 253.
- [32] A.W. Edith Chan, R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 699.

[33] A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 067205.

Capítulo 4

SUPERFICIE PT-NI(111) Y PROMOTORES PARA LA ADSORCIÓN DEL ÁCIDO OLEICO*

*Trabajo publicado en Applied Surface Science 264 (2013) 305– 311.

Resumen

En el presente capítulo se utiliza el método de Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica (ASED) con el fin de estudiar la adsorción del ácido oleico sobre una superficie PtNi(111) pura y luego modificada con átomos de K, Mg, Co, B o Pd.

Cuando se adsorbe el ácido oleico en la superficie PtNi(111) muestra una débil interacción molécula-superficie. No hay un sitio preferencial para la adsorción de la molécula a través del doble enlace C=C y solo la adsorción a través del enlace -COOH es favorecida sobre la superficie de PtNi(111).

Las propiedades de adsorción mejoran al considerar la modificación de la superficie PtNi(111). La adsorción del enlace olefínico se fortalece. La estabilidad del sistema se incrementa y la distancia C=C/superficie se reduce cuando la adsorción se realiza usando promotores. El promotor Co es el que muestra las mejores propiedades para la adsorción del ácido oleico. El orbital p más bajo del C interactúa sustancialmente con los orbitales s-d del Pt y del Co. El cambio en la densidad electrónica afecta positivamente a la fuerza de adsorción del enlace C=C. La población de solapamiento (OP) corresponde principalmente a la interacción C-

Pt. Después de la adsorción, la fuerza de los enlaces C=C, Pt-Pt y Pt-Co cambia, favoreciendo la interacción molécula-superficie.

1. Introducción

El incremento del grado de saturación de los ácidos grasos por medio de hidrogenación ha sido estudiado a larga escala desde el comienzo del siglo pasado. En paralelo con la saturación del doble enlace, otras reacciones como la migración del mismo y la isomerización *cis/trans* tienen lugar durante la hidrogenación. El proceso industrial se lleva a cabo en fases gas-liquido (hidrógeno-aceite), que están en contacto con el catalizador de níquel en un reactor semi batch a 180° C y 5 bar. Estudios recientes sobre grasas ‘buenas’ y ‘malas’ han agregado una nueva dimensión a los aspectos prácticos y técnicos de la hidrogenación de aceites. Los isómeros *trans* son termodinámicamente favorecidos durante la hidrogenación y la relevancia de los ácidos grasos *trans* en la salud humana ha sido debatida por décadas. Varios estudios muestran que los ácidos grasos *trans* pueden afectar los niveles de lipoproteínas en el plasma, bajando la concentración de lipoproteínas de alta densidad (HDL) (colesterol bueno) e incrementando las concentraciones de lipoproteínas de baja densidad (LDL) (colesterol malo) [1,2]. También se ha establecido una relación entre la ingesta elevada de ácidos grasos *trans* y el incremento del riesgo de contraer enfermedades coronarias [3]. De estas consideraciones surge la necesidad de buscar alternativas que mejoren el proceso catalítico con el fin de reducir el contenido de isómeros *trans* en los aceites comestibles hidrogenados. Un campo en el que se debe avanzar es en el diseño de nuevos catalizadores de hidrogenación. Soportes con propiedades específicas y una estructura porosa claramente definida y variados metales activos (Pt, Pd, Rh, In) se han estudiado obteniendo diferencias en la selectividad de los compuestos saturados *cis/trans* [4]. Metales activos como el paladio, cobre, rutenio, cobalto y platino han sido investigados especialmente con el propósito de reducir el contenido de ácidos grasos *trans*. Los parámetros de rendimiento,

por ejemplo, la actividad y la selectividad, varían significativamente con los tipos de catalizadores y las condiciones de reacción [5]. También se ha llevado a cabo un estudio teórico utilizando mecánica molecular (Hückel Extendido) para analizar los mecanismos de hidrogenación e isomerización *cis/trans* del ácido graso oleico [6] estableciendo una nueva vía de investigación (teórica) en la búsqueda de una reducción del contenido de ácidos grasos *trans* en aceites parcialmente hidrogenados.

Existen trabajos previos en la literatura acerca del uso de metales alcalinos promotores como los catalizadores de paladio en alúmina y sílica-soportada [7, 8]. Catalizadores soportados de Pd y Pd–Me (Me= Mo, V and Pb) han sido estudiados en la hidrogenación del aceite de girasol [9, 10]. Un catalizador monolítico de aluminio anodizado impregnado con paladio fue estudiado en la reacción de hidrogenación del aceite de girasol. Este catalizador mostró un 50 % de conversión del enlace C=C en 30 minutos. Se observó una pérdida de actividad, con una disminución del 80 % en la sexta prueba, atribuida a la presencia de residuos carbonosos [11]. También se estudió la hidrogenación parcial del aceite de girasol con una generación mínima de isómero *trans*, usando un catalizador de Pd/ γ -alúmina modificada con promotores aptos para el consumo humano: benzoato de etilo y glicinato de magnesio. Se han encontrado grandes diferencias en relación a la selectividad *cis/trans*: el benzoato de etilo promueve la formación de isómeros *trans*, mientras que el glicinato de magnesio disminuye este fenómeno. Los resultados pueden ser interpretados en términos de diferentes efectos: cambios en la densidad de electrones del paladio que afectan la fuerza de adsorción relativa entre el reactante, los productos intermedios y el hidrógeno; y el bloqueo de una parte de la superficie a causa de los modificadores. Se han realizado cálculos teóricos para dar sustento a esta hipótesis [12]. Se ha estudiado al catalizador Pt/TiO₂ modificado: (a) con K y (b) con un tratamiento de reducción a altas temperaturas, con el fin de observar su influencia en la actividad y selectividad de los isómeros *cis*. En cuanto a la selectividad, la formación de isómeros *trans* fue mayor en la reacción

realizada bajo condiciones estándar, mientras que la producción de compuesto saturado se vio favorecida en la operación homogénea. Los catalizadores Pt-K/TiO₂ y Pt/TiO₂ presentaron un TON similar, aunque la selectividad del isómero *cis* se incrementó con la adición de potasio [13]. Han sido testeados también aditivos tales como compuestos nitrogenados en fase líquida, y se ha hallado una pequeña mejora en la selectividad *cis* atribuida a la modificación de la capacidad de quimisorción de los metales activos [14]. Otro estudio muestra que en el aceite de soja hidrogenado a través de un grupo de nanocatalizadores amorfos aleados con níquel y boro (Ni-B), disminuye la formación tanto de ácidos grasos saturados como ácidos grasos *trans* en los productos hidrogenados. El catalizador Ni-B posee una selectividad menor en dirección a la formación de ácidos grasos *trans*, pero una mayor selectividad hacia la formación de ácido esteárico que el catalizador de níquel comercial. La incorporación de boro en catalizadores de níquel incrementó la relación de selectividad pero no cambió la selectividad linoleica [15].

En el capítulo anterior se realizó un estudio teórico de la adsorción del ácido oleico en la superficie Ni(111) [16]. El ácido oleico es un ácido graso omega-9 monoinsaturado usado en la industria alimenticia, farmacéutica, en medicina y nuevas aplicaciones electrónicas, [17, 18]. Desde el punto de vista de la actividad, el platino es más eficiente que el níquel [19] y, por otro lado, se ha reportado como uno de los catalizadores con mejor selectividad de isómeros *cis* [20]. Con el fin de investigar las propiedades catalíticas, el objetivo del presente capítulo es el estudio computacional de la adsorción del ácido oleico, en primer lugar en una superficie PtNi(111) y luego sobre una superficie PtNi(111) modificada con diferentes promotores (K, Mg, Co, B o Pd). El método teórico y el modelo de adsorción se describen en la siguiente sección.

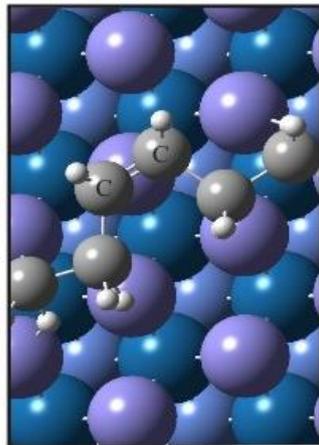
2. Método teórico y modelo de adsorción

Para obtener información detallada de las energías de adsorción se realizaron cálculos con el método ASED [21]. Se modeló la superficie PtNi(111) usando un slab bi-dimensional de espesor finito para simular la superficie metálica. Se empleó un slab de 5 capas como solución de compromiso entre la economía computacional y una precisión razonable. El slab posee el siguiente diseño: la parte superior consiste en una capa de Pt(111) y el resto se compone de cuatro capas de Ni(111). Solo se les permitió relajar a las primeras tres capas del slab. La molécula fue adsorbida en la capa superior de Pt(111). Se adoptó una estructura inicial para el ácido oleico como la reportada por Misra y col. [22]. Durante los cálculos, las estructuras de la molécula y el sustrato fueron optimizadas a pasos de 0.02 Å y a una convergencia en la energía de 0.01 eV. Fueron examinados cuatro sitios para la adsorción *horizontal* del ácido oleico en superficie PtNi(111), designados por orden de número de coordinación ascendente: top (1C), bridge (2C), hcp (3CO) y fcc (3CT) (Fig. 1). Por otro lado, la molécula también tiene la posibilidad de ser adsorbida sobre la superficie a través del grupo carboxílico en lugar de hacerlo a través del doble enlace. Entonces, a fin de chequear la adsorción competitiva de los enlaces –COOH y C=C también se ha estudiado la adsorción *vertical* del ácido oleico sobre superficie PtNi(111). Los valores de energía de adsorción (E_{ads}) fueron calculados mediante la siguiente diferencia de energía total:

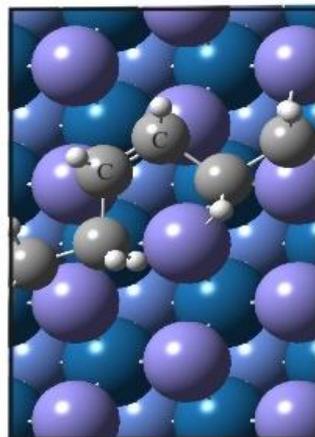
$$E_{ads} = E_T(OA / PtNi(111)) - E_T(OA) - E_T(PtNi(111)) \quad (1)$$

donde OA/PtNi(111), OA, y PtNi(111) hacen referencia al sistema ácido oleico sobre el slab platino/níquel, a la molécula de ácido oleico libre y al slab platino/níquel aislado, respectivamente.

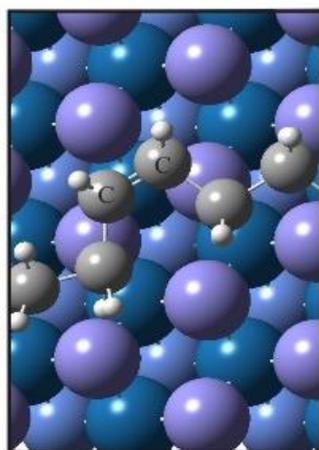
La distancia molécula-superficie fue optimizada a fin de alcanzar la energía mínima total y así establecer el sitio de adsorción preferencial.



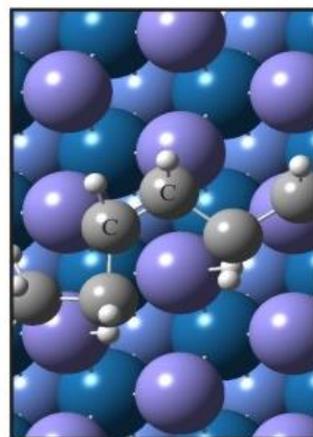
1C



2C



3CT



3CO

Fig. 1. Sitios de adsorción de la molécula de *cis*-C₁₇H₃₃COOH sobre la superficie PtNi(111).

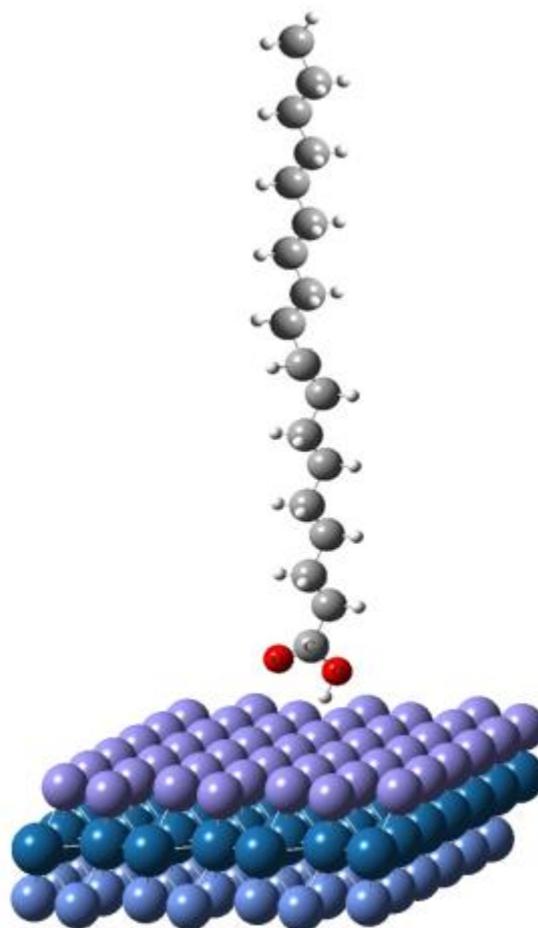
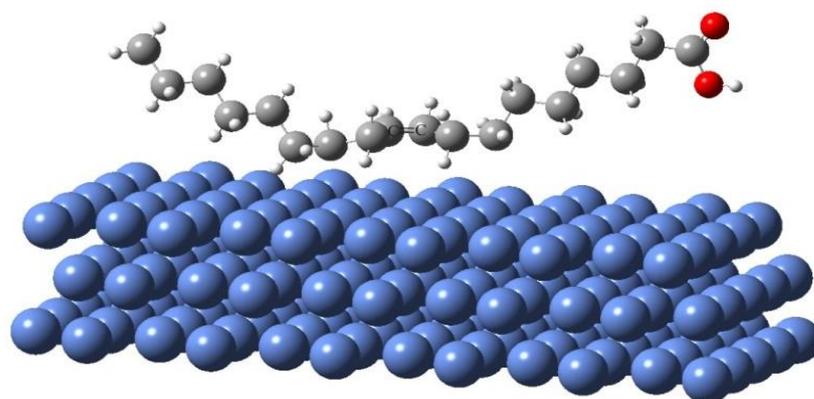


Fig. 1. (continuación) Adsorción de la molécula *cis*-C₁₇H₃₃COOH sobre la superficie PtNi(111).

En la segunda etapa se modifica la superficie PtNi(111) agregando átomos promotores (Pr) de K, Mg, Co, B o Pd, a fin de chequear los cambios en las propiedades de adsorción. Los valores de energía de adsorción (E_{ads}) fueron calculados mediante la siguiente diferencia de energía total:

$$E_{ads} = E_T(OA/PrPtNi(111)) - E_T(OA) - E_T(PrPtNi(111)) \quad (2)$$

donde OA/PrPtNi(111), OA, y PrPtNi(111) hacen referencia al sistema ácido oleico sobre el slab modificado, a la molécula de ácido oleico libre y al slab modificado aislado, respectivamente.

La distancia molécula superficie fue optimizada con el objeto de obtener la energía de adsorción mínima para cada sistema Pr/PtNi(111) estudiado.

También se realizó un estudio complementario de la estructura electrónica y el enlace químico. Se utilizó el programa Yet Another Extended Hückel Molecular Orbital Package (YAeHMOP) para la construcción de las curvas de densidad de estados (DOS) y las curvas de población de solapamiento orbital cristalino (COOP) [23].

3. Resultados y Discusión

En primer lugar se considera la adsorción *horizontal* del ácido oleico en la superficie PtNi(111). Los gráficos correspondientes a los cuatro sitios de adsorción examinados se muestran en la Fig. 2. Puede observarse que las curvas de energía de adsorción *horizontal* para la molécula son similares y no presentan mínimos bien definidos, indicando una débil interacción molécula-superficie. No existe un sitio preferencial para la adsorción del enlace C=C en la superficie PtNi(111) y el doble enlace se ubica lejos de la superficie, a distancias entre los 3.8 – 4.1 Å. Sin embargo, la adsorción *vertical* del ácido oleico sobre la superficie PtNi(111) se ve favorecida (ver Fig. 2). El grupo –COOH se ubica a 3.1 Å de la superficie en su posición de

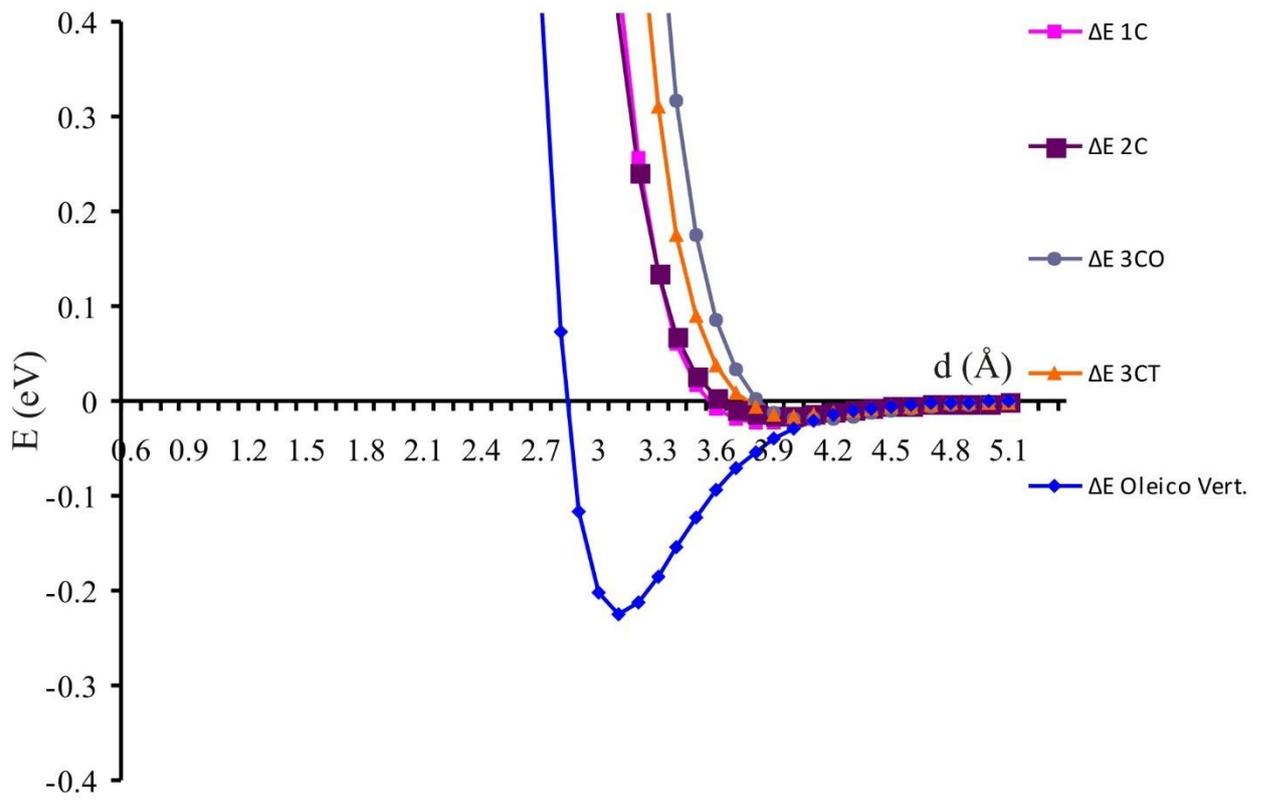


Fig. 2. Curvas de energía adiabática para los diferentes sitios de adsorción del ácido oleico sobre la superficie PtNi(111).

mínima energía. Del análisis de la adsorción competitiva de los enlaces -COOH y C=C, podemos concluir que en la superficie PtNi(111) se presenta favorecida la adsorción de la molécula a través del enlace -COOH. Esta es una importante propiedad de la superficie ya que la hidrogenación del enlace C=C en catalizadores metálicos es normalmente mucho más rápida que la del enlace COOH [24] y esto resulta crítico en algunas reacciones, por ejemplo, al momento de considerar la hidrogenación selectiva del ácido oleico y/o sus ésteres a alcoholes insaturados. Por otro lado, la adsorción del ácido oleico en la superficie Ni(111) es más favorable que en la superficie PtNi(111) [16]. De esta forma, el agregado de platino a la superficie podría no mostrar una mejora notable en el proceso de adsorción del ácido oleico.

En una segunda etapa, a fin de mejorar las propiedades de adsorción se modifica la superficie PtNi(111) con diferentes promotores (K, Mg, Co, B o Pd). En ausencia de un sitio preferencial de adsorción, se selecciona al sitio 3CO para estudiar la adsorción *horizontal* del ácido en las superficies modificadas. La Fig. 3 muestra las curvas de energía para los diferentes sistemas. Puede observarse que todos los sistemas son más estables que en el primer estudio (superficie sin promotores). La modificación de la superficie actúa reduciendo la energía del sistema. Las curvas correspondientes a los promotores Pd y Mg no presentan una única posición estable de energía mínima; mientras que las curvas correspondientes a los promotores K, Co y B presentan mínimos bien definidos, indicativo de una fuerte interacción molécula-superficie. En general, las distancias C=C/superficie se encuentran entre 2.1-2.6 Å y son menores que en la superficie PtNi(111) sin promotores. Podemos concluir que los átomos del promotor mejoran el contacto molécula-superficie disminuyendo la energía de adsorción. La curva del promotor Co presenta la mínima energía cuando el enlace C=C es adsorbido a 2.6 Å de la superficie; entonces, a fin de analizar las interacciones molécula-superficie, se estudia en detalle la estructura electrónica y las características de enlace de este sistema. En la Fig. 4(a) puede observarse

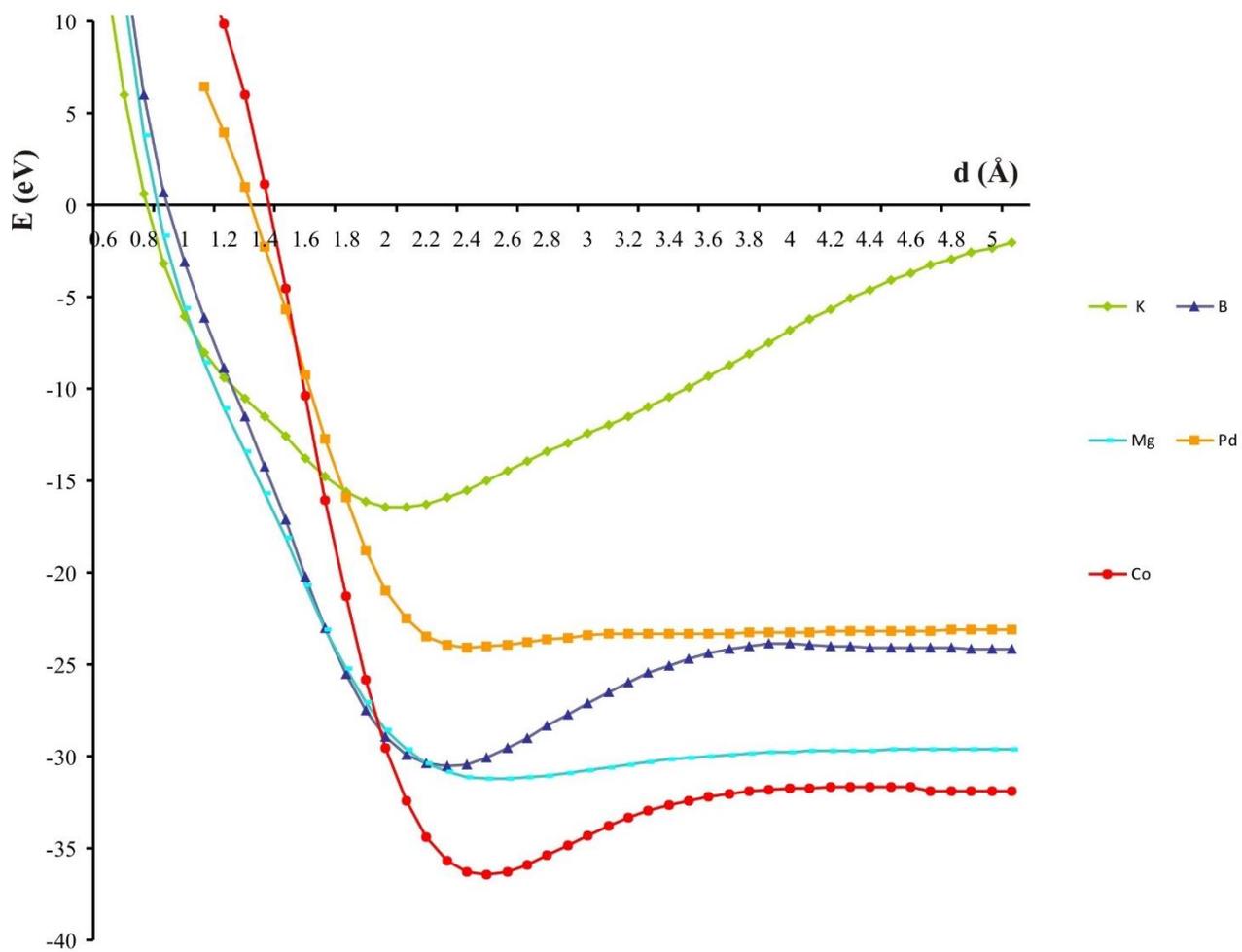


Fig. 3. Curvas de energía adiabática para las diferentes superficies PtNi(111) modificadas para la adsorción del ácido oleico.

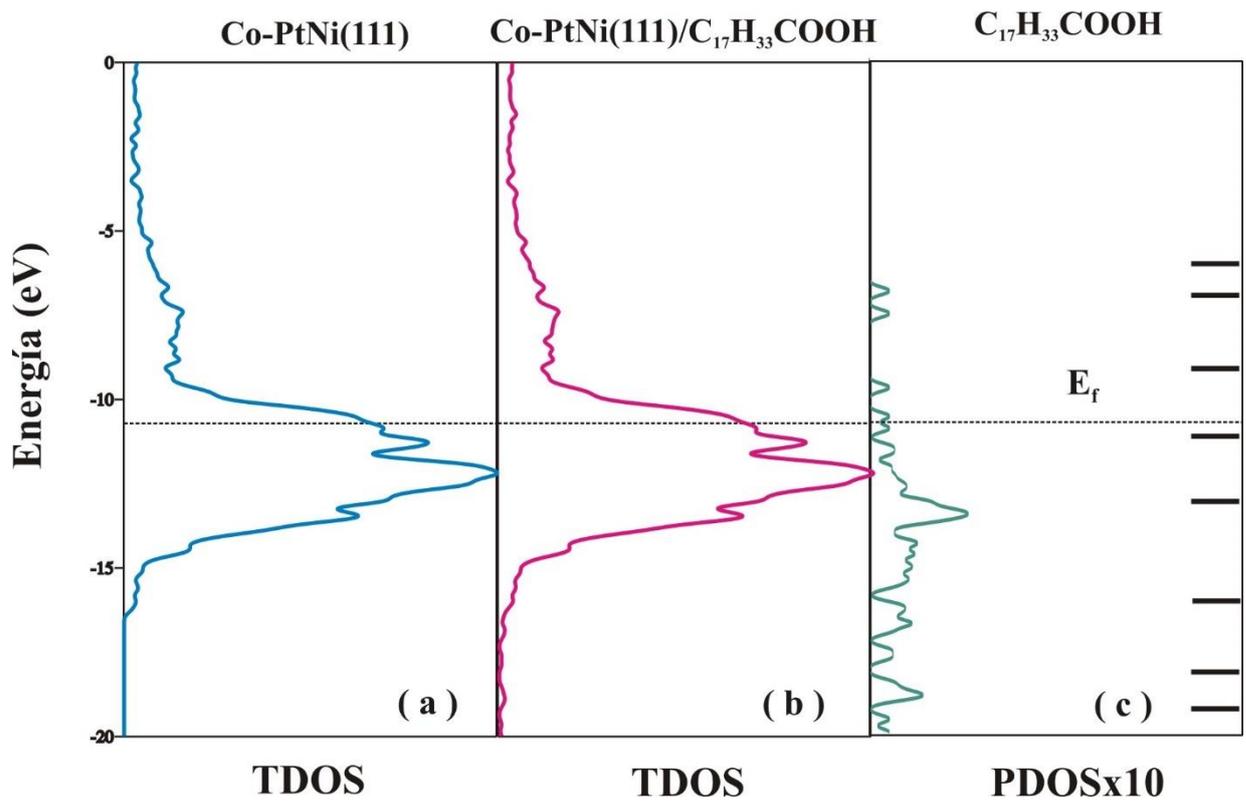


Fig. 4. (a) Dos Total para el sistema aislado Co-PtNi(111), (b) Dos Total para el sistema Co-PtNi(111)/*cis*-C₁₇H₃₃COOH y (c) DOS proyectada para la molécula *cis*-C₁₇H₃₃COOH adsorbida sobre la superficie. Las líneas a la derecha indican la posición de energía de los orbitales en la molécula *cis*-C₁₇H₃₃COOH aislada.

la curva DOS correspondiente al sistema PtNi(111)-Co aislado. Cuando la molécula es adsorbida, los cambios se perciben fundamentalmente a valores bajos de energía (ver Fig. 4(b)). Para una mejor vista de esos estados, se muestra en la Fig. 4(c) la DOS parcial del ácido oleico, conteniendo la misma geometría que la molécula toma en la superficie.

Todos los orbitales moleculares están localizados en valores bajos de energía en comparación con el catalizador aislado, lo que representa una estabilización energética de la molécula después de la adsorción. El orbital C p de la molécula interactúa sustancialmente con los orbitales s-d de la superficie metálica, las bandas correspondientes se expanden después de la adsorción. Las poblaciones orbitales y la carga neta de los átomos que participan en la interacción molécula-superficie se modifican después de la adsorción (ver Tabla I y referencias en la Fig. 5). La interacción sustrato-adsorbato proviene principalmente de la interface entre C=C y sus enlaces vecinos C-C, C-H, y los átomos de Co y Pt de la superficie. Debido a la simetría molecular, solo se reportan los átomos y sus interacciones en un solo lado del doble enlace (las interacciones son similares al otro lado de dicho enlace).

El mayor cambio sucede en los orbitales p del C cuya población decrece alrededor del 13%. Los cambios se producen en todos los orbitales p_x (10-25%), p_y (8-9%) y p_z (8-19%). Los orbitales s del C solo sufren cambios entre 0.6-1.2%. La población del orbital s del H (enlace H-C=C) solo disminuye un 0.2%. Cada átomo de C del doble enlace se encuentra sobre un átomo de Pt respectivamente. En consecuencia, la población orbital de estos átomos de Pt se modifica después de la adsorción. En general las poblaciones de los orbitales s, p y d decrecen un 5, 3 y 2 % respectivamente. Los cambios principales se observan en los orbitales d_z^2 (14%), d_{xz} (6%), s (5%) y p_y (4%).

Tabla I. Ocupación electrónica del orbital y carga neta para los átomos que intervienen en las interacciones molécula-superficie.

Átomos	s	p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}	Carga
C _I	0.9900	0.8020	1.0297	0.8800						0.298 ^a
	1.0005	0.9721	1.1402	1.0296	-	-	-	-		-0.142 ^b
C _{II}	0.9882	0.9489	0.8666	0.8701						0.326 ^a
	0.9944	1.2676	0.8672	0.9489						-0.078 ^b
C _{III}	0.9652	0.8504	0.8335	0.8465						0.504 ^a
	0.9536	0.9416	0.9104	1.0510						0.867 ^b
H _I	0.9468									0.053 ^a
	0.9483									0.052 ^b
Pt _I	0.7800	0.4580	0.4294	0.4075	1.1927	1.3093	1.2330	1.2982	1.3323	1.560 ^a
	0.8216	0.4722	0.4459	0.4211	1.1837	1.5352	1.2171	1.2297	1.3274	1.346 ^b
Co	0.2446	0.0205	0.0233	0.0052	0.4923	0.2641	0.4758	0.7415	0.7441	6.087 ^a
	0.2836	0.0225	0.0229	0.0469	0.4749	0.3774	0.4727	0.7621	0.7673	5.860 ^b

^a Sistema *cis*-C₁₇H₃₃COOH/Co-PtNi(111)

^b *cis*-C₁₇H₃₃COOH o Co-PtNi(111) aislados

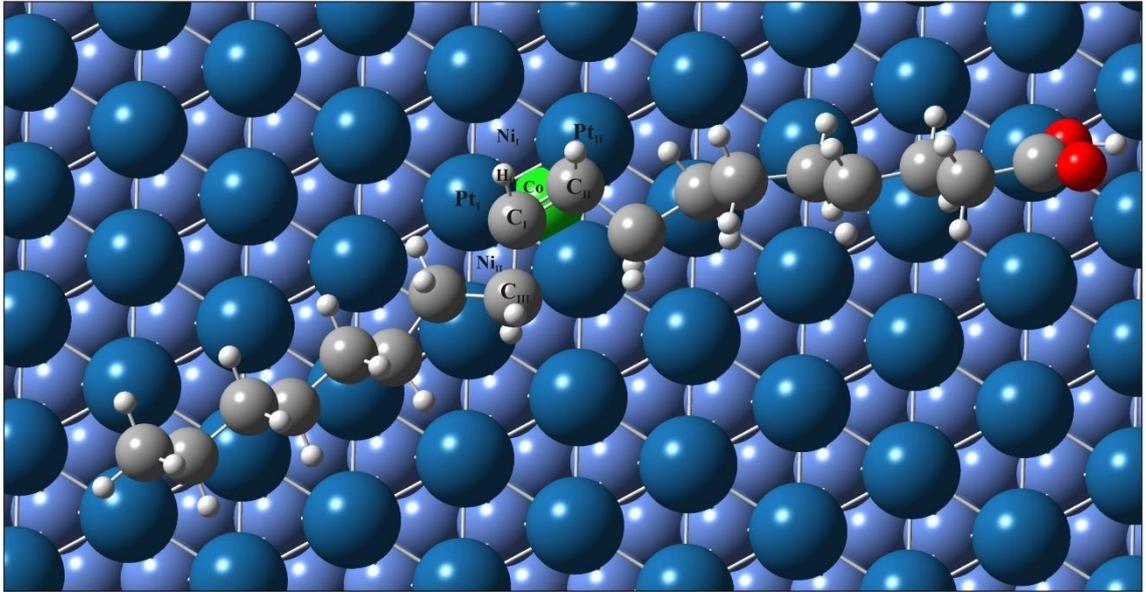


Fig. 5. Vista superior esquemática del ácido oleico adsorbido sobre la superficie Co-PtNi(111).

La población orbital del promotor también cambia después de la adsorción. La población del orbital s del Co decrece un 14%, la del orbital p disminuye un 47% y la del orbital d se modifica un 5%. El mayor cambio se muestra en los orbitales p_z (89%), d_z^2 (30%), (14%) y p_x (9%). El cambio en la densidad electrónica del Pt y el Co afecta positivamente la fuerza de adsorción del enlace C=C. Esto implica que los electrones son intercambiados en la banda de valencia creando enlaces superficiales con los orbitales moleculares. Una interacción entre los átomos C y Pt surge a causa de la cercanía de los niveles de valencia del orbital p del C a las bandas s-d del Pt. La correspondiente población de solapamiento (OP) puede verse en la Tabla II.

La curva COOP muestra una importante interacción C-Pt (Fig 6(a)). La adsorción del enlace olefínico se fortalece en comparación con la adsorción en la superficie Ni(111) (OP=0.047) [16]. Por otro lado, puede detectarse una interacción H-Co; la Fig. 6(b) muestra una interacción de pequeña magnitud entre estos átomos. Esta interacción H-Co-PtNi(111) es más pequeña que la interacción H-Ni(111) y es deseable porque favorece el proceso de hidrogenación.

Se analiza la unión considerando los cambios en la fuerza de los enlaces C=C, C-C, C-H y los enlaces Pt-Pt, Pt-Ni, Ni-Ni, Pt-Co, comparando la OP de estos enlaces antes y después de la adsorción (ver Tabla III). La fuerza de los enlaces C=C, C-C, C-H disminuye un 22, 2 y 1% respectivamente, mientras que la fuerza de los enlaces Pt-Pt, Pt-Ni, Ni-Ni y Pt-Co se reduce un 13, 2, 3 y 10% respectivamente después de la adsorción. En resumen, los mayores cambios se observan en los enlaces C=C, Pt-Pt y Pt-Co; las curvas correspondientes se muestran en la Fig. 7. Se observa un cambio en la OP después de la adsorción, indicando que hay un debilitamiento de los enlaces C=C, Pt-Pt y Pt-Co, que son los que mayoritariamente participan en la interacción molécula-superficie. Estos cambios afectan positivamente la fuerza de adsorción del enlace C=C haciendo posible la interacción molécula-superficie.

Tabla II. Población de solapamiento (OP) para los átomos que intervienen en las interacciones molécula-superficie.

Enlace	OP	
	Antes ^b	Después ^a
C_I-C_{II}	1.170	0.913
C_I-C_{III}	0.834	0.817
C_I-H_I	0.867	0.856
Pt_I-Pt_{II}	0.406	0.355
Pt_I-Ni_I	0.196	0.200
Ni_{II}-Ni_{III}^{c, d}	0.155	0.160
Pt_I-Co	0.723	0.652
C_I-Pt_I		0.293
H_I-Co		0.001

^a Sistema *cis*-C₁₇H₃₃COOH/Co-PtNi(111)

^b *cis*-C₁₇H₃₃COOH o Co-PtNi(111) aislados

^c Ni_{II} es primer vecino de Ni_I, perteneciente a la segunda capa del slab metálico.

^d Ni_{III} es primer vecino de Ni_{II}, perteneciente a la tercera capa del slab metálico, localizado debajo del átomo Co.

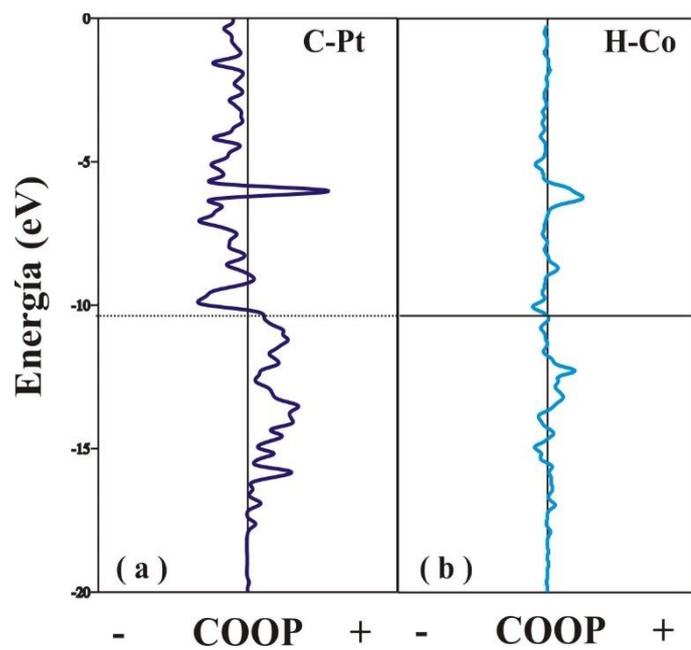


Fig. 6. Curvas COOP para los enlaces (a) C-Pt y (b) H-Co.

Tabla III. Poblaciones de solapamiento orbital (OP)

	Pt-Co	
	Antes^b	Después^a
s-s	0.0781	0.0578
p_z-d_{yz}	0.0318	0.0275
d_{x²-y²}-d_{z²}	0.0004	0.0002
d_{z²}-d_{z²}	0.0589	0.0284
d_{xy}-d_{z²}	0.0011	0.0006

	C=C	
	Antes^b	Después^a
s-p_x	0.1105	0.1563
s-p_y	0.0776	0.0957
p_x-p_x	0.1112	0.0589
p_x-p_y	0.1476	0.0782
p_z-p_z	0.3694	0.1582

	Pt-Pt	
	Antes^b	Después^a
s- d_{z²}	0.0056	0.0087
p_z-d_{z²}	0.0070	0.0130
p_z-p_z	0.0014	0.0001
p_z-d_{yz}	0.0015	0.0033
d_{yz}-d_{yz}	0.0056	0.0109

^a Sistema *cis*-C₁₇H₃₃COOH/Co-PtNi(111)

^b *cis*-C₁₇H₃₃COOH o Co-PtNi(111) aislados

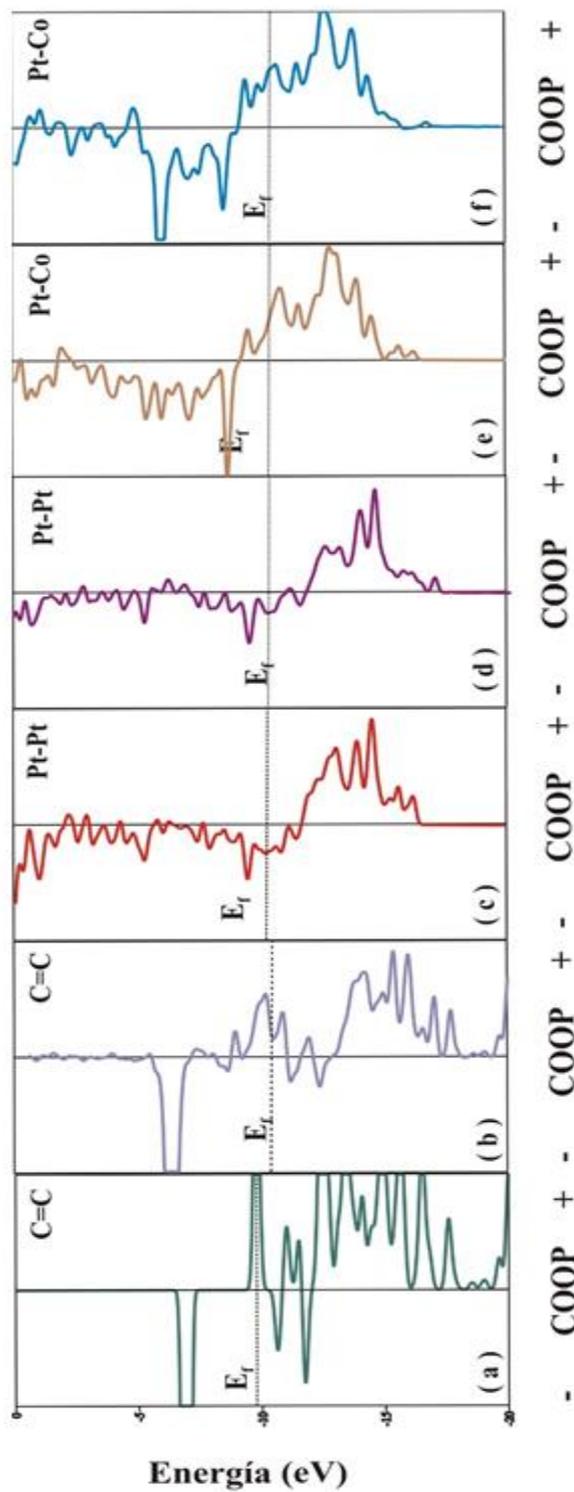


Fig. 7. Curvas COOP para el enlace C=C (a) antes y (b) después de la adsorción. Curvas COOP para el enlace Pt-Pt (c) antes y (d) después de la adsorción. Curvas COOP para el enlace Pt-Co (e) antes y (f) después de la adsorción.

4. Conclusiones

Se estudió a través de cálculos ASED al ácido oleico adsorbido, en primer lugar, en una superficie PtNi(111), y luego en una superficie PtNi(111) modificada con átomos de K, Mg, Co, B o Pd.

Cuando el ácido oleico se adsorbe sobre la superficie PtNi(111) muestra una débil interacción molécula-superficie y el enlace C=C se localiza lejos de la superficie. No hay un sitio preferencial para la adsorción del doble enlace y solo la adsorción del enlace -COOH se ve favorecida en la superficie PtNi(111). Las propiedades de adsorción de la superficie PtNi(111) luego son mejoradas considerando la modificación de la superficie con promotores. La superficie metálica se modifica alterando la fuerza de adsorción del reactante. La estabilidad del sistema se incrementa y las distancias C=C/superficie se reducen cuando la adsorción se efectúa a través de promotores. El promotor Co muestra las mejores propiedades para la adsorción del ácido oleico.

Mediante el análisis de la estructura electrónica y el enlace químico, se observa que todos los orbitales moleculares están localizados a niveles más bajos de energía en comparación con la especie aislada, lo que representa una estabilización energética de la molécula después de la adsorción. El orbital p del C interactúa sustancialmente con los orbitales s-d del Pt y Co. La población de solapamiento corresponde principalmente a la interacción C-Pt. Después de la adsorción, la fuerza de los enlaces C=C, Pt-Pt y Pt-Co se modifica favoreciendo la interacción molécula-superficie.

Referencias

- [1] M. B. Katan, P. L. Zock, R. P. Mensink, Annual Review of Nutrition 15 (1995) 473.
- [2] R. R. Mensink, P. L. Zock, M. B. Katan, G. Hornstra. Journal of Lipid Research 33 (1992) 1493.

- [3] D. Kromhout, A. Menotti, B. Bloemberg, C. Aravanis, H. Blackburn, R. Buzina, A. Dontas, F. Fidanza, S. Giampaoli, A. Jansen. *Prev. Med.* 24 (1995) 308.
- [4] G. Carturan, G. Facchin, G. Navazio. *La Chimica E L'Industria* 65 (1983) 688.
- [5] J. W. Veldsink, M. J. Bouma, N. H. Schoon, A. A. C. M. Beenackers. *Catal. Rev.: Sci. and Eng.* 39 (1997) 253.
- [6] M. Fernández, G. Tonetto, G. Crapiste, M. Ferreira, D. Damiani. *J. Mol. Catal. A* 237 (2005) 67.
- [7] A. F. Gusovius, T. C. Watling, R. Prins, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 187.
- [8] A. Gotti, R. Prins, *J. Catal.* 175 (1998) 302.
- [9] M. B. Fernandez, C. Piqueras, G. Tonetto, G. Crapiste, D. Damiani. *J. Mol. Catal. A* 233 (2005) 133.
- [10] M. Fernández, G. Tonetto, G. Crapiste, D. Damiani. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 5 (2007) A10.
- [11] J. Sanchez, M. Diego, E. Boldrini, G. Tonetto, D. Damiani. *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 355.
- [12] G. Tonetto, J. Sánchez, L. Ferreira, D. Damiani. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 299 (2009) 88.
- [13] C. Piqueras, G. Tonetto, S. Bottini, D. Damian. *Catal. Today* 133-135 (2008) 836.
- [14] B. Nohair, C. Especel, G. Lafaye, P. Marecot, L. Hoang, J. Barbier. *J. Mol. Catal. A*, 229 (2005) 117.
- [15] T. Li, W. Zhang, R.Z. Lee, Q. Zhong. *Food Chem.* 114 (2009) 447.
- [16] S. Simonetti, S. Ulacco, G. Brizuela, A. Juan. *App. Surf. Sci.* 258 (2012) 5903.
- [17] G. Witte, C. Woll. *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1889.
- [18] F. Ferreira de Sousa, S.G.C. Moreira, S.J. dos Santos da Silva, J. Del Nero, P. J. Alcantara, *Bionosci.* 3 (2010) 1.
- [19] N. Ajzenberg, *Grasas y aceites* 53 (2002) 229.
- [20] G. Bond, *Heterogeneous Catalysis. Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford, 1987.

- [21] A. B. Anderson. *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1187.
- [22] R. M. Misra, A. Jain, P. Tandon, S. Wartewig, V.D. Gupta, *Chem. Phys. Lipids* 142 (2006) 70.
- [23] G.A. Landrum, YAeHMOP, 2004. World Wide Web at URL: <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html>
- [24] M. J. Mendes, O. A. A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva, *Appl. Catal. A* 217 (2001) 253.

Capítulo 5

ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN DEL ÁCIDO CIS-3- HEXENOICO SOBRE NI(111): LOS EFECTOS ESTRUCTURALES VERSUS LOS EFECTOS MAGNÉTICOS*

*Trabajo publicado en *Advances in Physical Chemistry*, Volume 2015, Article ID 597584, 7 pages.

Resumen

Desde el punto de vista tecnológico, los ácidos grasos insaturados han despertado una gran atención por sus usos como materiales industriales en aplicaciones innovadoras. En el presente capítulo, se estudia la adsorción del ácido *cis*-3-hexenoico (HA) sobre la superficie Ni(111) utilizando el programa de cálculo Viena Ab-initio Simulation Package (VASP). La localización más estable para la molécula HA se presenta en el sitio “top” de la superficie Ni(111), aunque las energías son muy similares para todos los sitios de adsorción. La interacción superficie-molécula tiene lugar entre el grupo carboxilo de la molécula HA y los átomos de Ni vecinos. La adsorción es débil y por lo tanto la distancia superficie-molécula es grande. El enlace -COOH es alargado y se debilita después de la adsorción, dando lugar a un cambio en las frecuencias de vibración. Hay cambios notables en los valores de los momentos magnéticos de los átomos de Ni vecinos a la molécula

que inducen principalmente momentos magnéticos en los átomos H y O. Los principales cambios se producen en la población de los orbitales 4p Ni, 2p O y 1s H. La superficie presenta un cambio positivo en la función de trabajo luego de la adsorción y una transferencia de electrones hacia la molécula. Durante la adsorción, se evidencia la importancia relativa de los efectos magnéticos por sobre los efectos estructurales observados a través del estudio de las interacciones entre la molécula y la superficie. Este estudio sienta una base para la mejora futura del proceso de adsorción focalizada en la modificación de las propiedades magnéticas de la superficie.

1. Introducción

El desarrollo de películas orgánicas delgadas sobre diversos sustratos ha despertado un gran interés debido a la utilización de las mismas en aplicaciones electrónicas, tales como nuevos dispositivos optoelectrónicos, sensores y transistores de efecto de campo [1]. Los ácidos suelen formar películas de monocapa de empaquetado cerrado con cadenas altamente orientadas sobre los sustratos. Estudios previos se han reportado sobre la adsorción del ácido esteárico en oro, aluminio, cobre, plata y óxido de aluminio [2-5]. Sin embargo, no hay estudios detallados de estos ácidos adsorbidos sobre metales magnéticos.

Desde el punto de vista tecnológico, los ácidos grasos insaturados han atraído gran atención por su comportamiento como materiales médicos e industriales. En la nanotecnología, el conocimiento del momento dipolar de las moléculas está relacionado dentro de la funcionalidad de estos compuestos para diseñar productos para aplicaciones específicas [6]. El diseño de materiales en nanoescala se puede plantear a partir de interacciones, tales como: dipolo electrostático, interacciones de van der Waals,

interacciones hidrófobas e hidrofílicas. Un ejemplo de este arreglo es la auto-agregación inducida, donde la disposición de las moléculas es conducida bajo control a través de un campo magnético o un campo eléctrico externo [7]. Además, los ácidos grasos insaturados están ampliamente distribuidos en los tejidos biológicos como un constituyente principal de las bio-membranas. Ellos promueven la fluidez y controlan el comportamiento de la transición de fase dependiendo de la condición del medio ambiente [8]. Por otro lado, en la tecnología de nuevos materiales, las nanopartículas hidrófobas de cobre cubiertas con ácido oleico son preparadas para evitar la oxidación [9]. A pesar de su importancia, muy poco se sabe acerca de las estructuras de orden molecular y las propiedades físico-químicas de los ácidos insaturados en metales magnéticos. El desarrollo de la teoría moderna sobre ciencia de superficies ofrece un camino para investigar las superficies y las estructuras adsorbidas en escala atómica con aplicaciones útiles en las tecnologías industriales. Un estudio detallado de la interacción de películas orgánicas adsorbidas sobre sustratos metálicos generalmente se centra en la geometría de la superficie y las propiedades electrónicas. Pero cuando el sustrato es magnético, muchos otros efectos pueden también ser estudiados, tales como el efecto de proximidad magnético entre la molécula y los sustratos magnéticos [10]. Centrándonos en los sustratos magnéticos, hay un gran sector de la industria química basado en las propiedades catalíticas del níquel. El níquel es uno de los metales catalizadores más versátiles. Su estabilidad química lo convierte en una elección muy conveniente en una gran cantidad de aplicaciones [11-13]. Con respecto al ácido orgánico a adsorber en la superficie; específicamente, el ácido *cis*-3-hexenoico (C_5H_9COOH) es un ácido insaturado que presenta un doble enlace en el centro de la cadena y, debido a su estructura orgánica sencilla, los resultados obtenidos pueden ser utilizados en la predicción de la adsorción y comportamiento catalítico de otros ácidos industriales de cadena más larga (por ejemplo el ácido oleico) [14]. En el

presente capítulo, se estudia el ácido *cis*-3-hexenoico (HA) adsorbido sobre la superficie Ni(111). Mediante cálculos de primeros principios se analizan los efectos estructurales y magnéticos a través del estudio de la interacción entre la molécula y la superficie. La teoría y el modelo se describen en la siguiente sección.

2. Método teórico y modelo de adsorción

Todos los cálculos presentados en este trabajo se llevaron a cabo en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) utilizando el programa Viena Ab-initio Simulation Package (VASP) [15].

Se adsorbió a la molécula en un solo lado del slab y se optimizó su geometría completamente junto con las tres capas superiores del slab metálico. La energía de adsorción (E_{ads}) se calculó como la diferencia entre la energía de la molécula adsorbida ($E_{\text{T molécula-superficie}}$) y la suma de la energía de la superficie Ni(111) aislada ($E_{\text{T superficie Ni(111)}}$) y la energía de la molécula libre ($E_{\text{T molécula}}$):

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{T molécula-superficie}}) - [(E_{\text{T superficie Ni(111)}}) + (E_{\text{T molécula}})] \quad (1)$$

Un valor negativo indica un proceso de adsorción exotérmico.

Se determinó el sitio preferencial y las energías de adsorción de HA sobre la superficie Ni(111). En este estudio se presentan además las características electrónicas y la densidad de estados orbitales (DOS), y se evalúan los cambios en la función trabajo y el momento magnético. También se calculan las frecuencias vibracionales para la molécula. Sugerimos una posible relación entre la polarización de espín y la adsorción, con la esperanza de aplicabilidad futura en la predicción de la adsorción y el comportamiento catalítico.

3. Resultados y discusión

3.1 Energía de adsorción y sitio preferencial

La determinación precisa de la energía de adsorción para una geometría dada es una de las claves para entender el mecanismo de la actividad catalítica y la selectividad. La energía de adsorción describe la fuerza de la unión química entre la molécula y la superficie metálica. Para el sitio de adsorción estable, la energía de adsorción corresponde al mínimo absoluto en la superficie de energía potencial de la molécula en movimiento en la superficie, mientras que las energías de adsorción calculadas para otros sitios de alta simetría corresponden a mínimos locales.

Se consideraron los siguientes sitios para la adsorción del ácido *cis*-3-hexenoico (HA) sobre la superficie Ni(111): top, bridge y hollow (Fig. 1). En la Tabla I, se resumen las diferentes distancias de equilibrio interatómicas y las energías de adsorción para los tres sitios de adsorción de HA sobre la superficie Ni(111). La geometría interna de la molécula no cambia significativamente en presencia del sustrato, independiente del sitio de adsorción. Las energías son similares para todos los sitios, la ubicación más estable para HA se presenta en el sitio “top” de la superficie Ni(111).

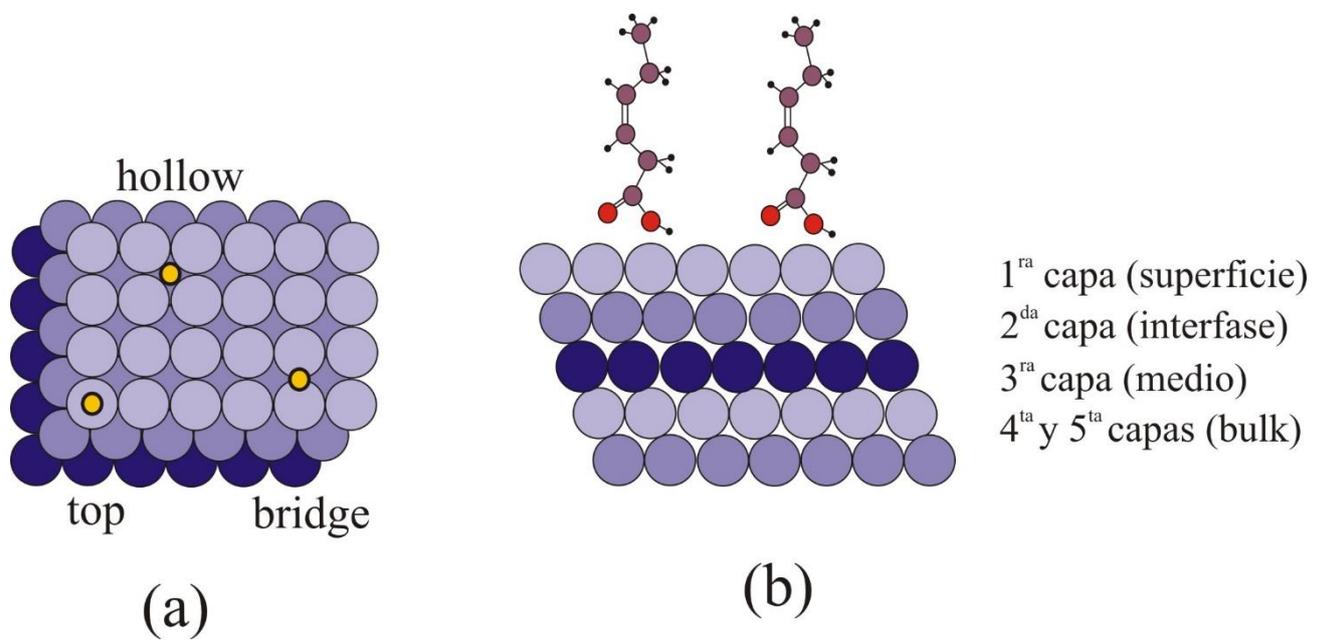


Fig. 1. Vista esquemática (a) superior y (b) lateral de la superficie Ni(111). Los sitios de adsorción estudiados son los indicados (●).

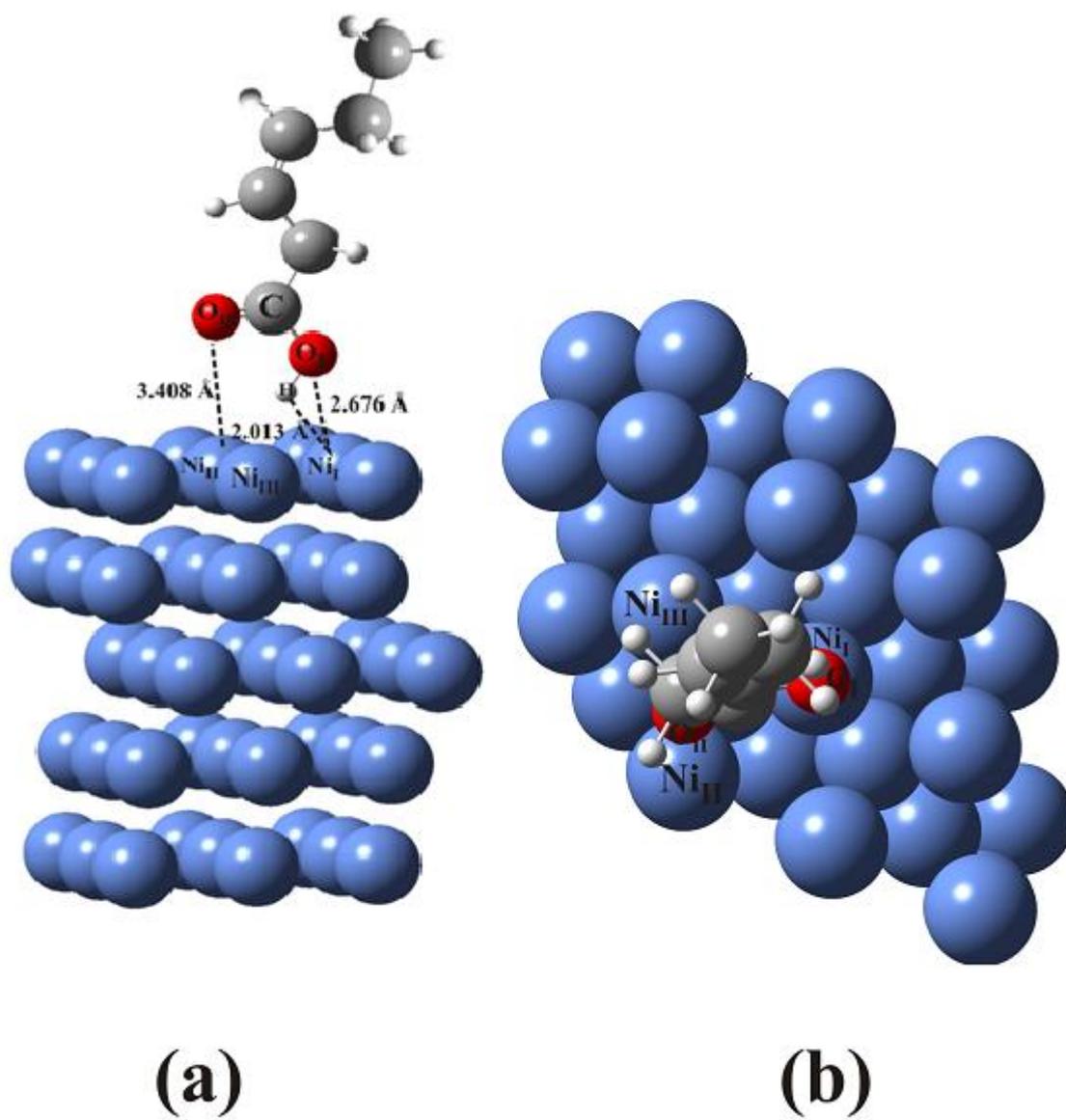


Fig. 2. Vistas (a) lateral y (b) superior de la adsorción del ácido *cis*-3-hexenoico sobre el sitio “top” de la superficie Ni(111)

Tabla I. Energías de adsorción y distancias molécula-superficie para el ácido *cis*-3-hexenoico sobre los sitios de adsorción de la superficie Ni(111)

	Energía (eV)	Distancia O-Ni (Å)	Distancia H-Ni (Å)
Top	-2.65	2.677	2.013
Hollow	-2.47	2.601	1.714
Bridge	-2.50	2.745	1.747

El ácido *cis*-3-hexenoico se adsorbe sobre la superficie Ni(111) a través del grupo carboxilo (-COOH), este grupo interactúa con la superficie mientras que el resto de la cadena se extiende lejos de la superficie (Fig. 2). Específicamente, la interacción superficie-molécula tiene lugar entre los átomos OH del grupo carboxilo y los átomos de Ni que lo rodean. Las distancias molécula-superficie dependen ligeramente del lugar de adsorción (Tabla I). En general, la altura de la molécula sobre la superficie se determina por la extensión de los orbitales d del metal (para los sitios de coordinación más alta) y por la constante de red del sustrato. Cuanto mayor es la extensión de los orbitales que interactúan del metal, más grande es la distancia entre la molécula y los átomos metálicos más cercanos. De manera similar, para una distancia metal-molécula dada, la molécula se adsorberá a una altura inferior cuanto mayor sea la constante de red. En nuestro estudio, la molécula de HA se adsorbe a mayor distancia debido a que la constante de red del níquel es pequeña en comparación con otros metales de transición. Por otra parte, la dispersión de las bandas s y p es mucho mayor que la de la banda d, indicando un carácter más contraído de los orbitales d del Ni. Experimentalmente, las energías de adsorción en las superficies de metales de transición tienden a disminuir de forma monótona con el incremento de llenado de la banda. Al comparar las geometrías de adsorción, los metales nobles se comportan de manera diferente a los otros metales. Esto se debe a su banda d completamente llena y por lo tanto presentan diferente mecanismo de interacción. La adsorción sobre los metales nobles es significativamente más débil y por consiguiente las longitudes de enlace metal-molécula se incrementan. A pesar de que el níquel no es un metal noble, sigue un comportamiento similar debido a que éste presenta una banda d casi completa ($3d^8 4s^2$). De acuerdo a nuestros cálculos, la energía de adsorción es débil, disminuye para el sitio “top” y se incrementa en los sitios de mayor coordinación, y, en consecuencia, la molécula se encuentra alejada de la superficie (ver Tabla I).

Por otra parte, la adsorción puede correlacionarse con la electronegatividad de los átomos adsorbidos, es decir, con la fuerza con que un átomo atraerá a los electrones de los átomos circundantes. En consecuencia, los átomos de Ni tienen más afinidad para interactuar con el átomo de H que con los átomos de O del grupo carboxilo y, por lo tanto, la distancia H-superficie se presenta como la más pequeña. Veremos más adelante cómo estas diferencias de electronegatividad y el intercambio de electrones contribuyen al comportamiento de adsorción.

En secciones siguientes, en ausencia de un sitio preferencial de adsorción, se ha elegido a la molécula HA situada en el sitio “top” de la superficie Ni(111) para estudiar las características electrónicas, magnéticas y las propiedades vibracionales del sistema.

3.2 Momento magnético

Se han obtenido mayores cambios en los valores de los momentos magnéticos de los átomos de Ni, el origen físico de estos cambios está íntimamente relacionada con la adsorción de la molécula HA. En general, el momento magnético de átomos superficiales Ni(1) y átomos de la interfase Ni(2) aumenta mientras que el momento magnético para átomos Ni(3) del medio y átomos Ni(4) del bulk disminuye, después de la adsorción (ver la Tabla II).

Tabla II. Momento magnético ($\mu\text{B}/\text{átomo}$) para cada átomo de Ni no equivalente en el slab y los átomos OH del grupo carboxilo involucrados en la interacción molécula-superficie.

Átomo	Momento magnético ($\mu\text{B}/\text{átomo}$)	
	Ni	Ni-HA
Ni(1)	0.643	0.701
Ni(2)	0.639	0.654
Ni(3)	0.610	0.602
Ni(4)	0.652	0.636
O	---	-0.003
H	---	-0.002

Ni(1): átomo de la superficie

Ni(2): átomo de la interfase

Ni(3): átomo del medio

Ni(4): átomo del bulk

Por otra parte, el momento magnético de los átomos Ni(1) difiere del momento magnético de los átomos Ni(4) en el slab Ni(111) aislado: 0.643 μB en comparación con 0.652 μB respectivamente. Esta es una propiedad bien conocida que se produce debido a la presencia de estados superficiales y estrechamiento de banda. Es notable que los átomos Ni(1) de la superficie de Ni(111) tienen el mayor momento magnético (0,701 μB) después de la adsorción HA, que se ve reforzada un 9,42% con respecto a Ni(4) (0,636 μB). Esto demuestra la importancia de la hibridación de banda en la magnetización del níquel. El momento magnético del átomo de C (del grupo COOH) también cambia, en un porcentaje menor en comparación con los átomos de O e H; la razón es la población y densidad de estados 2s 2p en el C, que cambia por la adsorción inducida por una transferencia de carga y la hibridación.

Además, comparando la adsorción de moléculas sobre todos los sitios de la superficie Ni(111) (no mostrado en la Tabla II), la adsorción de HA en el sitio “top” de la superficie posee el valor más bajo de momento magnético y presenta la mayor estabilidad.

3. 3 Estructura electrónica: centro de la banda-d y la redistribución de la densidad de carga

La estructura electrónica proporciona un conocimiento de la interacción entre el adsorbato y el sustrato, y su influencia sobre las tendencias en materia de energía y la estructura geométrica de la molécula en la superficie.

La posición del centro de la banda-d de la superficie aislada es otra característica importante que está estrechamente relacionada con la fuerza de la interacción molécula-superficie. En general, a medida que la anchura de la banda-d aumenta, la energía se

reduce y la altura de adsorción de la molécula sobre la superficie aumenta. El centro de la banda-d juega un papel significativo en el enlace para muchos sistemas adsorbato-sustrato donde la principal interacción es debida a la hibridación de los orbitales HOMO y LUMO del adsorbato y los orbitales d del sustrato.

La densidad de estados (DOS) para la molécula HA adsorbida sobre la posición “top” de la superficie Ni(111) se muestra en la Fig. 3(a). Para su comparación, se calcularon también las densidades de estados de la superficie Ni(111) aislada (Fig. 3(b)) y de la molécula HA libre (Fig. 3(c)). En los cálculos de espín polarizado tomamos la media entre los centros de banda-d obtenidos para spin up y spin down y, por lo tanto, puede observarse que la anchura de la banda-d de la superficie Ni(111) es de aproximadamente 4.5 eV (aproximadamente abarca de -5.0 a -0.5 eV). La DOS total del sistema cerca del nivel de Fermi es dominado por el sustrato Ni(111), pero en un nivel de energía más profundo, la DOS se ve afectada por la molécula adsorbida (Fig. 3(a)). Los efectos de la hibridación y la superposición tienen lugar dentro del rango -8.0 eV a -0.5 eV. Como la molécula se acerca a la superficie, los orbitales de HA se desplazan hacia energías más bajas. Puesto que están totalmente ocupados, juegan sólo un papel menor en la interacción con el metal, y son caracterizados por repulsión de Pauli. En general, después de la adsorción, la ampliación y el desplazamiento de los picos aumentan con la coordinación: cuanto mayor es la coordinación mayor será el cambio; en nuestro estudio no hay cambios significativos debido a que la molécula se encuentra en el sitio de menor coordinación.

La posición de los estados-d con respecto al HOMO y LUMO de la molécula adsorbida es un parámetro importante para definir la capacidad de los átomos metálicos para formar un enlace con la molécula.

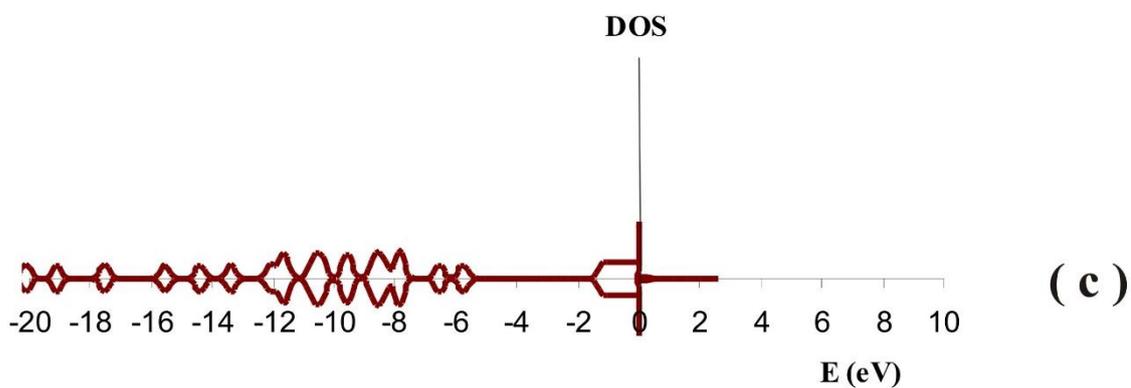
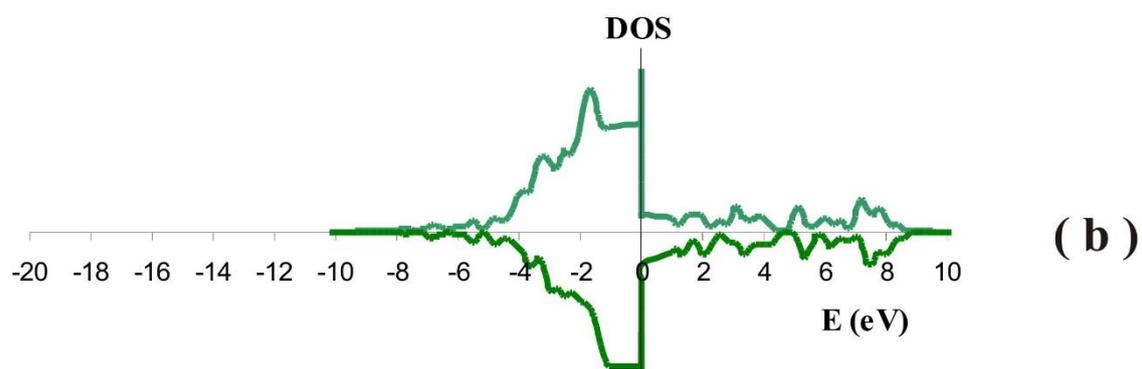
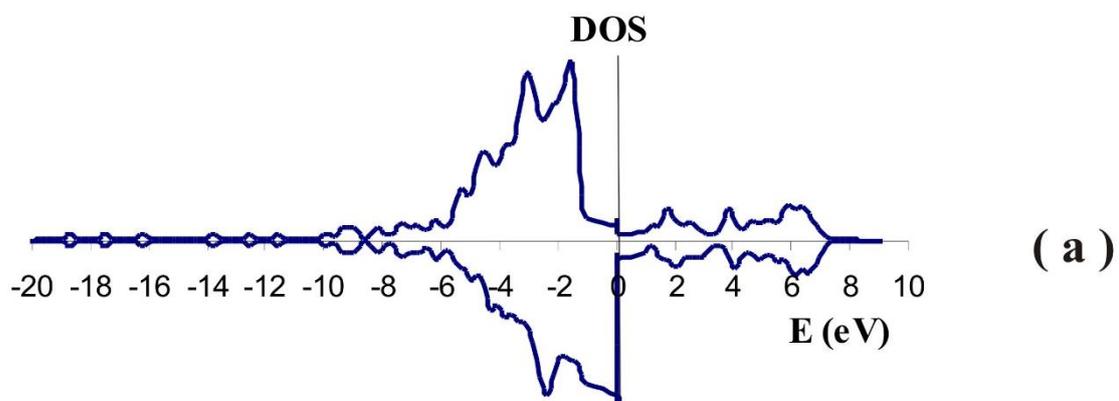


Fig. 3. Gráficas de densidades de estado (DOS) obtenidas por cálculos de spin-polarizado para (a) el sistema *cis*-3-hexenoico/Ni(111), (b) superficie Ni(111) aislada y (c) la molécula *cis*-3-hexenoico libre.

Por lo tanto, existe una correlación entre la posición de la banda-d y la fuerza de adsorción. En nuestro estudio, la banda-d de la superficie Ni(111) se coloca lejos de los orbitales frontera de la molécula y en consecuencia, la interacción es débil.

Es sabido que el desequilibrio entre los estados de spin-up y spin-down es la base detrás del magnetismo del níquel. Una propiedad interesante es que el desequilibrio entre estos estados en la superficie Ni(111) disminuye considerablemente luego de la adsorción de HA, pero no desaparece. Este comportamiento está de acuerdo con el incremento comentado anteriormente del momento magnético debido a la interacción entre los átomos de Ni de la superficie y la molécula. La formación de las interacciones superficie-molécula aumentan la DOS con respecto al níquel puro, que muestra un acoplamiento entre los orbitales del Ni y los orbitales del grupo COOH que induce un momento magnético de mayor magnitud en los átomos de níquel.

Hay un reajuste de carga en el sustrato fuera del plano de los orbitales d y una acumulación de densidad de carga en los orbitales d en el plano. La densidad de carga en la molécula es redistribuida y además una parte se transfiere a los orbitales antienlazantes, lo que debilita el enlace OH del grupo carboxilo. El establecimiento de la interacción metal-HA se refleja por la acumulación de carga entre las especies en interacción. La superficie de níquel tiene influencia en las propiedades electrónicas de la molécula adsorbida; en consecuencia, se ha calculado la transferencia de carga durante la adsorción. Los resultados muestran que la transferencia de carga ocurre principalmente en la interfase entre el carboxilo y la superficie. Para la adsorción de HA en el sitio "top" de la superficie, los porcentajes de transferencia de carga son los siguientes (ver Tabla III): 4s Ni (-1,02%), 4p Ni (+ 1,86%), 3d Ni (+ 0,24%) para Ni vecinos más cercanos y 2s C (-0,47%), 2p C (-0,12%), 2s O (+ 0,54%), 2p O (-0,93%) y 1s H (-21,90%) para el grupo carboxilo.

Tabla III. Densidad electrónica orbital de los átomos que participan en las interacciones molécula-superficie.

Átomo	Carga neta		
	s	p	d
N_I	0.485	0.384	8.345 ^a
	0.488	0.376	8.304 ^b
N_{II}	0.482	0.377	8.323 ^a
	0.488	0.377	8.293 ^b
N_{III}	0.484	0.384	8.328 ^a
	0.489	0.377	8.308 ^b
C	0.854	1.695 ^a	-
	0.858	1.695 ^b	-
O_I	1.688	3.633 ^a	-
	1.679	3.667 ^b	-
O_{II}	1.695	3.604 ^a	-
	1.697	3.630 ^b	-
H	0.555 ^a	-	-
	0.623 ^b	-	-

^a después de la adsorción

^b antes de la adsorción

Podemos observar que los principales cambios se producen en los orbitales Ni 4p, O 2p y H 1s. La población de los átomos de Ni segundos vecinos cercanos a la molécula se modifica una cantidad muy pequeña, lo que indica una participación mayoritaria de los átomos de Ni primeros vecinos y que la influencia se limita principalmente a la interfase del sistema.

3. 4 Función de Trabajo

El cambio de la función de trabajo está directamente asociado con el cambio de dipolo eléctrico en la superficie después de la adsorción, que se calcula como la diferencia entre la función de trabajo de la superficie con y sin la molécula adsorbida. Se espera que la donación de electrones de la molécula al metal disminuya la función de trabajo; y que la donación del metal a la molécula aumente esta propiedad. En consecuencia, los metales con cambio de función de trabajo positivo después de la adsorción se caracterizan por una donación de electrones. Comparando la función de trabajo de la superficie luego de la adsorción de HA con respecto a la superficie aislada, se observa que para todos los sitios de adsorción (top, bridge y hollow) se obtienen valores positivos. El cambio de momento dipolar, generado por la adsorción de HA sobre la superficie Ni(111), favorece la extracción de electrones de la superficie. Los valores de la función de trabajo presentan una variación entre 0,6-0,9 eV, indicando una pobre dependencia del sitio de adsorción.

3.5 Frecuencias vibracionales

La Tabla IV muestra las frecuencias calculadas para la molécula HA en el sitio “top” de la superficie Ni(111). El modo de vibración de la molécula HA cambia después de la adsorción. La adsorción de HA sobre la superficie Ni(111) produce un cambio hacia valores más bajos de frecuencia para el pico OH y valores de frecuencia más altos para el pico C=O del grupo COOH. Este es un cambio esperado en las frecuencias debido a la formación de la interacción entre la molécula y la superficie metálica. La geometría de la molécula muestra pequeños cambios: alargamiento de los enlaces C=O y O-H con respecto a la molécula aislada, mientras que los enlaces C-C, C-O y C=C muestran un acortamiento después de la adsorción (ver la Tabla V). El grupo carboxilo es alargado y se debilita, dando lugar a un cambios en las frecuencias de vibración. Por otro lado, las frecuencias calculadas de HA fueron todos reales, mostrando que la geometría corresponde realmente a un mínimo y no a un estado de transición.

Enlaces más débiles y por lo tanto distancias mayores para C=O y O-H se obtienen como consecuencia de la interacción molécula-metal y también cambios de frecuencias en dichos enlaces. En general, la dependencia de los cambios de las distancia de enlace con la coordinación es más pequeño para metales 3d (comparadas con los metales 4d). La tendencia es la siguiente: cuanto mayor es la reactividad de la superficie, más fuerte es la unión y la población de orbitales antienlazantes, resultando longitudes de enlace más alargadas y cambios en las frecuencias de vibración.

Tabla IV. Frecuencias de vibración calculadas para el ácido *cis*-3-hexenoico, antes y después de la adsorción sobre el sitio “top” de Ni(111).

	HA aislado	HA/Ni(111)
$\nu_{\text{O-H}} (\text{cm}^{-1})$	3027.4	2164.1
	2168.6	2077.7
$\nu_{\text{C=O}} (\text{cm}^{-1})$	1655.4	1678.7

Tabla V. Distancias calculadas para la interacción *cis*-3-hexenoico-superficie, antes y después de la adsorción sobre el sitio “top” de Ni(111).

Enlace	Distancia (Å)	
	HA aislado	HA/Ni(111)
C=O	1.216	1.233
C-O	1.379	1.355
O-H	0.975	1.041
-C-C	1.514	1.508
C=C	1.346	1.339
=C-C	1.504	1.503

4. Conclusiones

En el presente capítulo, se estudió la adsorción del ácido *cis*-3-hexenoico sobre la superficie Ni(111) mediante cálculos de primeros principios utilizando el código VASP. La ubicación más estable para HA se presenta en el sitio “top” de la superficie Ni(111), aunque en general las energías son muy similares para todos los sitios de adsorción. La interacción superficie-molécula tiene lugar entre el grupo carboxilo de la molécula HA y los átomos de Ni que la rodean. La adsorción es débil y la longitud metal-molécula es grande. La geometría de la molécula muestra un alargamiento de los enlaces C=O y O-H con respecto a la molécula aislada. El grupo carboxilo es alargado y se debilita después de la adsorción, dando lugar a cambios en las frecuencias de vibración relacionadas con la interacción de la superficie con la molécula HA.

Hay notables cambios en los valores de los momentos magnéticos de los átomos de la superficie de Ni vecinos a la molécula, que principalmente induce por proximidad momentos magnéticos en los átomos de O e H del grupo carboxilo. El origen físico de la transferencia de electrones está íntimamente relacionada con la interacción con molécula HA. La superficie Ni(111) presenta un cambio positivo en la función de trabajo luego de la adsorción, caracterizada por la donación de electrones desde la superficie a la molécula. Los principales cambios se producen en la población de los orbitales Ni 4p, O 2p y H 1s del grupo carboxilo.

Durante la adsorción, pudo reconocerse la importancia relativa de los efectos magnéticos por sobre los efectos estructurales, observados a través del estudio de las interacciones entre la molécula y la superficie. Este estudio sienta una base para la mejora futura del proceso de adsorción focalizada en la modificación de las propiedades magnéticas de la superficie.

Referencias

- [1] G. Witte, C. Woll, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1889.
- [2] M. S. Lim, K. Feng, X. Chen, N. Wu, A. Raman, E.S. Gawalt, J. Nightingale, D. Korakakis, L.A. Hornak, A. Timperman, *Langmuir* 23 (2007) 2444.
- [3] J. L. Dote, R.L. Mowery, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1571.
- [4] W. R. Thompson, J. E. Pemberton, *Langmuir* 11 (1995) 1720.
- [5] Y. T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 4350.
- [6] M. C. Roco, *J. Nanoparticle Res.* 3 (2001) 5.
- [7] P. L. Gai, R. Roper, M.G. White, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 401.
- [8] R. Roy, A. B. Das, D. Ghosh, *Biochimica et Biophysica Acta* 65 (1997) 1323.
- [9] Y. Jian-guang, Z. Yuang-lin, T. Okamoto, R. Ichino, M. Okido, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 7638.
- [10] D. P. Liu, Y. B. Hu, H. Guo, X. F. Han, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 193307.
- [11] J. Shan, A. W. Kleyn, L. B. F. Juurlink, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 474 (2009) 107.
- [12] S. H. Liang, T. Yu, D. P. Liu, W. X. Wang, Y. P. Wang, X.F. Han, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 07C115.
- [13] J. Carrasco, L. Barrio, P. Liu, J. A. Rodriguez, M. V. Ganduglia-Pirovano, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 8241.
- [14] F. Ferreira de Sousa, S. G. C. Moreira, S.J. dos Santos da Silva, J. Del Nero, P. Alcantara, Jr., *J. Bionosci.* 3 (2010) 1.

[15] <http://www.vasp.at/>

Capítulo 6

CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE PTNI(111) Y SU INFLUENCIA SOBRE LA SELECTIVIDAD DE LOS ENLACES C=C Y COOH: ESTUDIO DFT*

*Trabajo publicado en Applied Surface Science 353 (2015) 1164–1169.

Resumen

El interés de estudiar las superficies bimetalicas recae sobre las diferencias significativas de las propiedades con respecto a sus componentes puros. En este capítulo, la teoría del funcional de la densidad (DFT) se utiliza para estudiar una superficie bimetalica compuesta por una monocapa de Pt sobre una superficie Ni(111) y su interacción con la molécula de ácido *cis*-3-hexenoico. Se encontraron propiedades significativas para la superficie PtNi(111) en comparación con la superficie Ni(111). La superficie PtNi(111) es más activa en la preservación del doble enlace carbono-carbono del ácido orgánico original. La deshidrogenación no se ve promovida, lo que sugiere que el catalizador podría ser adecuado para la hidrogenación del aceite. La característica más notable de la superficie PtNi(111) es su actividad para la conversión del ácido al alcohol insaturado correspondiente.

1. Introducción

Las superficies bimetálicas presentan geometrías y propiedades electrónicas únicas para la química de superficies y la catálisis [1-3]. En el pasado, diferentes tipos de sistemas bimetálicos se han investigado de forma experimental [4-8], en este capítulo nos centramos en un tipo particular de superficie bimetálica: una monocapa de metal soportado en otro sustrato metálico. Una monocapa tal exhibe propiedades electrónicas distintas del seno del material (bulk) resultante de dos efectos: la presión en la monocapa causada por el sustrato y la mezcla de los estados bimetálicos. La alteración en la estructura electrónica puede producir una química superficial diferente. A modo de ejemplo, Chen y col. [9, 10] observaron que el ciclohexeno es débilmente unido por el enlace π en la superficie Ni/Pt(111), (unido en forma di- σ sobre Pt(111) o Ni (111) puro) y en consecuencia conduce a una vía de hidrogenación diferente [11, 12]. Los catalizadores de Ni/Pt poseen también importancia tecnológica, debido a la presencia de anisotropía magnética perpendicular. En contraste con otros sistemas, los catalizadores de Ni/Pt presentan la anisotropía magnética perpendicular a temperatura ambiente cuando las capas no magnéticas (Pt) tienen un espesor muy pequeño (2-3 Å) [13]. Shin y col. [14] han estudiado la anisotropía magnética perpendicular en multicapas Ni/Pt, así como sus propiedades magnéticas. El magnetismo local de los sistemas bimetálicos, en particular cuando el Pt se deposita sobre las superficies de Ni y Co ha sido estudiado por Cabeza y col. [15].

Por otro lado, en las últimas décadas la hidrogenación competitiva del grupo carboxilo COOH y del doble enlace C=C ha sido objeto de atención [16]. La mejora de la selectividad se considera una tarea difícil, ya que la adsorción del enlace C=C en catalizadores metálicos es generalmente más rápido que la del enlace -COOH. La selectividad de hidrogenación catalítica del grupo carboxilo en la vecindad del doble

enlace C=C (aislado o conjugado) se lleva a cabo por lo general con metales del grupo VIII (Pt, Rh, Ru, etc.). Estudios previos mostraron que el rendimiento de estos catalizadores en tales reacciones se puede mejorar en gran medida mediante el uso de soportes de óxidos reducibles (TiO₂, WO₃, MoO₃), o promotores de metal (Sn, G, Fe) [17, 18]. La mejora de la actividad de catalizadores de metales de transición soportados sobre óxidos reducibles en la hidrogenación selectiva del enlace C=O se atribuye a la interacción del oxígeno con los cationes terminales del óxido expuesto (por ejemplo, Ti³⁺ en el caso de titanio) o vacancias de oxígeno. Estos cationes o vacancias de oxígeno serían creados por difusión (“spill-over”) para la activación de hidrógeno sobre el metal durante la etapa de reducción [19-22]. Por otra parte, la mejora en el rendimiento de los catalizadores metálicos promovidos (con Sn, Ge, Fe, etc.) se atribuye a los cationes superficiales del promotor que activan el enlace C=O a través de la interacción con el par de electrones libres del oxígeno del grupo carbonilo [16, 23, 24]. La incidencia de estos efectos sobre la actividad y selectividad de diversos tipos de catalizadores se ha estudiado por reacciones experimentales tales como la hidrogenación selectiva de aldehídos insaturados alfa y beta. Por otro lado, el grupo carbonilo de los ésteres de ácido graso exhibe reactividad más baja para las cetonas y aldehídos [17]. En estos estudios, se han utilizado diversas técnicas de caracterización físico-químicas [25-33]. Uno de los catalizadores más prometedores es el catalizador bimetálico Sn-Ru que es altamente selectivo para la hidrogenación de acetato de etilo a etanol [34], pero no es selectivo para la hidrogenación de ácidos grasos insaturados o sus ésteres a alcoholes insaturados [35]. Costa y col. [36] encontraron que los metales promueven la isomerización *cis-trans* del ácido insaturado acelerando la producción del alcohol.

Los efectos de los metales aislados en la hidrogenación selectiva del carbonilo en el caso de catalizadores metálicos del grupo VIII son frecuentemente estudiados. Sin

embargo, según nuestro conocimiento, no existen estudios sobre los efectos catalíticos, particularmente en la adsorción selectiva carboxilo/doble enlace C=C en la superficie bimetalica Pt-Ni. En el presente capítulo, utilizamos la teoría del funcional de la densidad (DFT) para estudiar la superficie bimetalica formada por una monocapa de Pt(111) sobre Ni(111) y su interacción con la molécula del ácido *cis*-3-hexenoico. El ácido *cis*-3-hexenoico (C₅H₉COOH) es un ácido insaturado que presenta un doble enlace en el centro de la cadena y, debido a su estructura orgánica simple, los resultados obtenidos pueden ser utilizados en la predicción de la adsorción y el comportamiento catalítico de otros ácidos industriales orgánicos insaturados de cadena larga (por ejemplo el ácido oleico). Se comenzará mostrando los resultados obtenidos para las geometrías de adsorción y su implicación en la adsorción competitiva de los enlaces C=C y COOH. Seguidamente se presentan las propiedades electrónicas de los sistemas; las curvas de densidad de estados que se utilizaron para obtener el cambio de la banda-d de la superficie PtNi(111) y su comparación con la superficie Ni(111) pura. Además, se presentan la transferencia de carga molécula-superficie y la función de trabajo de la superficie PtNi(111) y su comparación con la superficie Ni(111). Se muestran los resultados obtenidos para los cálculos de espín polarizado con el fin de analizar el magnetismo local del sistema PtNi(111).

2. Método teórico y modelo de adsorción

Para este estudio se realizaron cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando el programa Viena ab initio Simulation Package (VASP) [37].

Se modeló la superficie bimetálica constituida por una capa Pt(111) localizada sobre cuatro capas Ni(111) formando una supercelda de forma tridimensional periódica (Fig. 1). Las dos capas inferiores del slab se mantuvieron fijas en las posiciones de bulk para representar al cristal semi-infinito localizado por debajo de la superficie. A fin de tener en cuenta las propiedades magnéticas del Pt y Ni, los cálculos se realizaron a nivel de spin polarizado. Se permitió relajar a la molécula junto con las tres capas superiores del sustrato metálico.

3. Resultados y discusión

El interés en el análisis de los sustratos bimetálicos en las interfaces molécula/catalizador es mostrar su influencia en la adsorción y los efectos químicos y/o geométricos correspondientes. Por otro lado, se ha generado un gran interés en el desarrollo de catalizadores alternativos que sean más activos en la preservación del doble enlace carbono-carbono del ácido orgánico original, por ejemplo, para producir alcoholes grasos insaturados.

Con el fin de analizar la adsorción competitiva entre los grupos químicos COOH y C=C, se consideró la adsorción *vertical* y *horizontal* del ácido insaturado *cis*-C₅H₉COOH sobre la superficie bimetálica PtNi(111). Cuando la molécula es adsorbida en forma *horizontal* sobre la superficie, su estructura molecular completa tiene la posibilidad de interactuar con la superficie bimetálica (Fig. 2).

Pt(4) superficie
Ni(3) interfase
Ni(2) medio
Ni(1) bulk
Ni(0) bulk

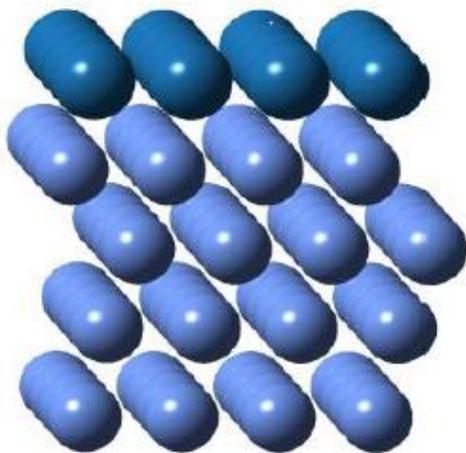


Fig. 1. Vista esquemática de la superficie PtNi(111) mostrando la referencia de los átomos de acuerdo a su posición en la superficie modelo.

Los resultados muestran una energía de adsorción de -2,40 eV para el sistema relajado. La molécula interactúa a través del enlace C=C, pero también a través del grupo -COOH. El carboxilo es parcialmente disociado: el enlace C-OH permanece ligado a la molécula interactuando con la superficie, mientras que el átomo de oxígeno (del grupo C=O) se libera de la molécula y se adsorbe sobre la superficie; esto indicaría que la superficie PtNi(111) favorece la conversión del ácido insaturado al alcohol insaturado correspondiente. Las distancias óptimas molécula-superficie pueden observarse en la Fig. 2. Durante la adsorción, los átomos de Pt de la superficie que interactúan con la molécula, se alejan de su posición original en la matriz y se reacomodan como consecuencia de la interacción con la molécula. Podemos observar que la superficie PtNi(111) conserva intacto el doble enlace de la molécula adsorbida. Por otro lado, no se observa la deshidrogenación del doble enlace. La ausencia de interacciones Pt-H indicaría que no se está promovida la deshidrogenación. Esta condición se desea para la hidrogenación de aceites industriales, podemos sugerir entonces que el catalizador bimetálico PtNi(111) podría ser adecuado para el proceso de hidrogenación industrial del ácido *cis*-3-hexenoico.

Por otro lado, cuando la molécula es adsorbida en posición *vertical* sobre la superficie, la interacción es débil indicativo de que la adsorción a través del grupo carboxilo no es favorable en la superficie de PtNi(111). La molécula prácticamente no presenta cambios, su geometría sigue siendo casi la misma que antes de adsorberse. Las distancias óptimas molécula-superficie pueden observarse en la Fig. 3.

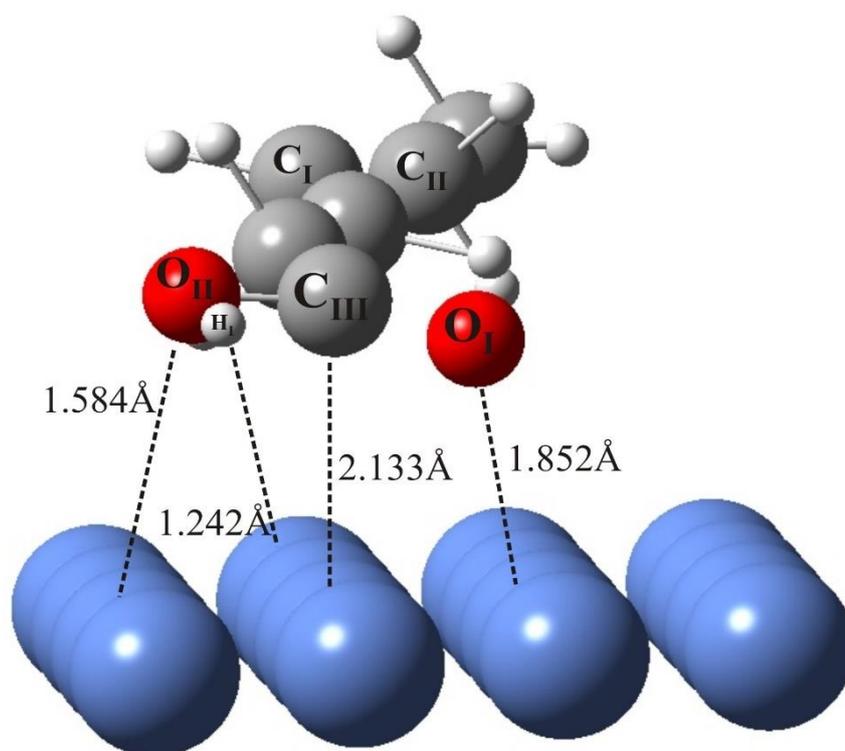


Fig. 2. Vista esquemática de la adsorción horizontal del ácido *cis*-3-hexenoico sobre la superficie PtNi(111). Por simplicidad, se muestra solo la capa de Pt.

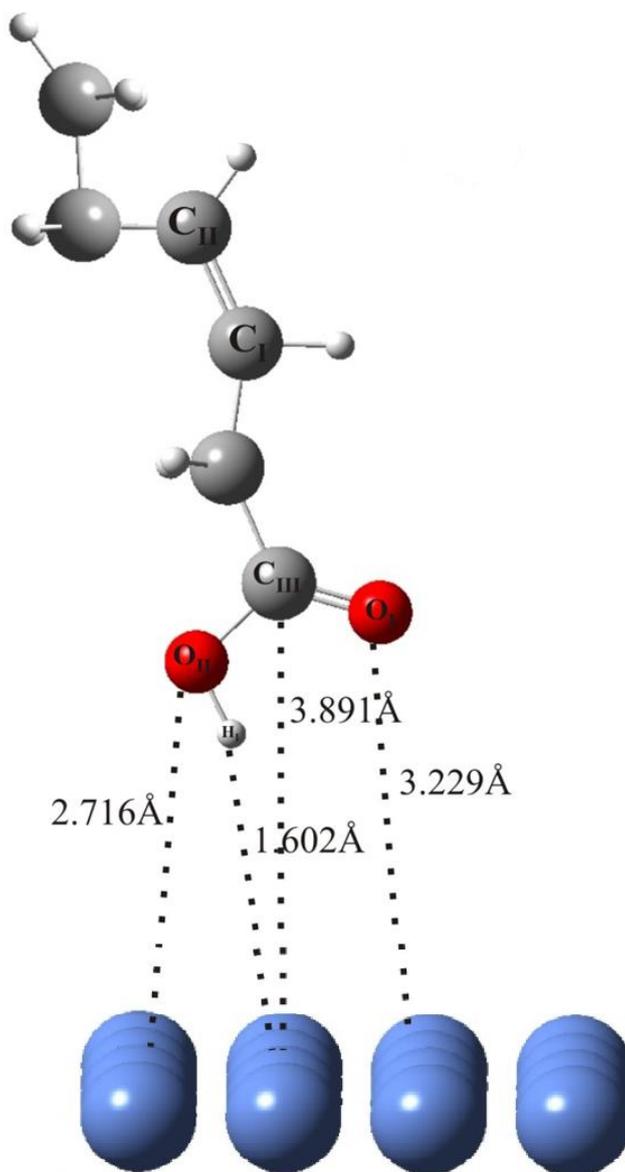


Fig. 3. Vista esquemática de la adsorción vertical del ácido *cis*-3-hexenoico sobre la superficie PtNi(111). Por simplicidad, se muestra solo la capa de Pt.

Por otra parte, se observa un incremento en la energía de adsorción en comparación con la adsorción *vertical* de la misma molécula sobre la superficie Ni(111), que indicaría que la superficie PtNi(111) no mejora la adsorción de la molécula del ácido orgánico cuando la adsorción *vertical* se presenta o se requiere (por ejemplo, para la producción de películas orgánicas para aplicaciones electrónicas).

Se obtuvieron los resultados correspondientes a la estructura electrónica de la superficie PtNi(111), que se presentan a continuación. En la Fig. 4(d), se muestra la curva DOS de la superficie Ni(111). Podemos apreciar en particular la presencia de tres picos alrededor de -1.51, -2.97 y -4.54 eV. Comparando, como podemos observar en la Fig. 4(b) los tres picos también aparecen en la DOS de la superficie PtNi(111), pero tienen diferentes formas y se desplazan a -2.25, -3.49 y -4.63 eV respectivamente. Nuevos estados inducidos por el Pt también aparecen entre 1.51 y 6.60 eV. Los estados de Pt más afectados por la interacción con el sustrato son de carácter d. La banda 5d es más ancha que en la superficie Ni(111), que se extiende hasta casi -7,39 eV. Además, la formación de enlaces Pt-Ni produce una reducción en la densidad de estados 5d Pt cerca de -2,66 eV. La banda 5d más amplia podría estar justificada por la diferencia en el rango de energía cubierta por banda-d de la capa de Pt que es una consecuencia de la reducción en la distancia Pt-Ni en comparación con la distancia Pt-Pt que aumenta la anchura de la banda-d de Pt y los cambios en las interacciones del PtNi(111) que desplazan el centro de la banda-d para aumentar la energía de enlace. También podemos observar los mismos estados por encima de la energía de Fermi.

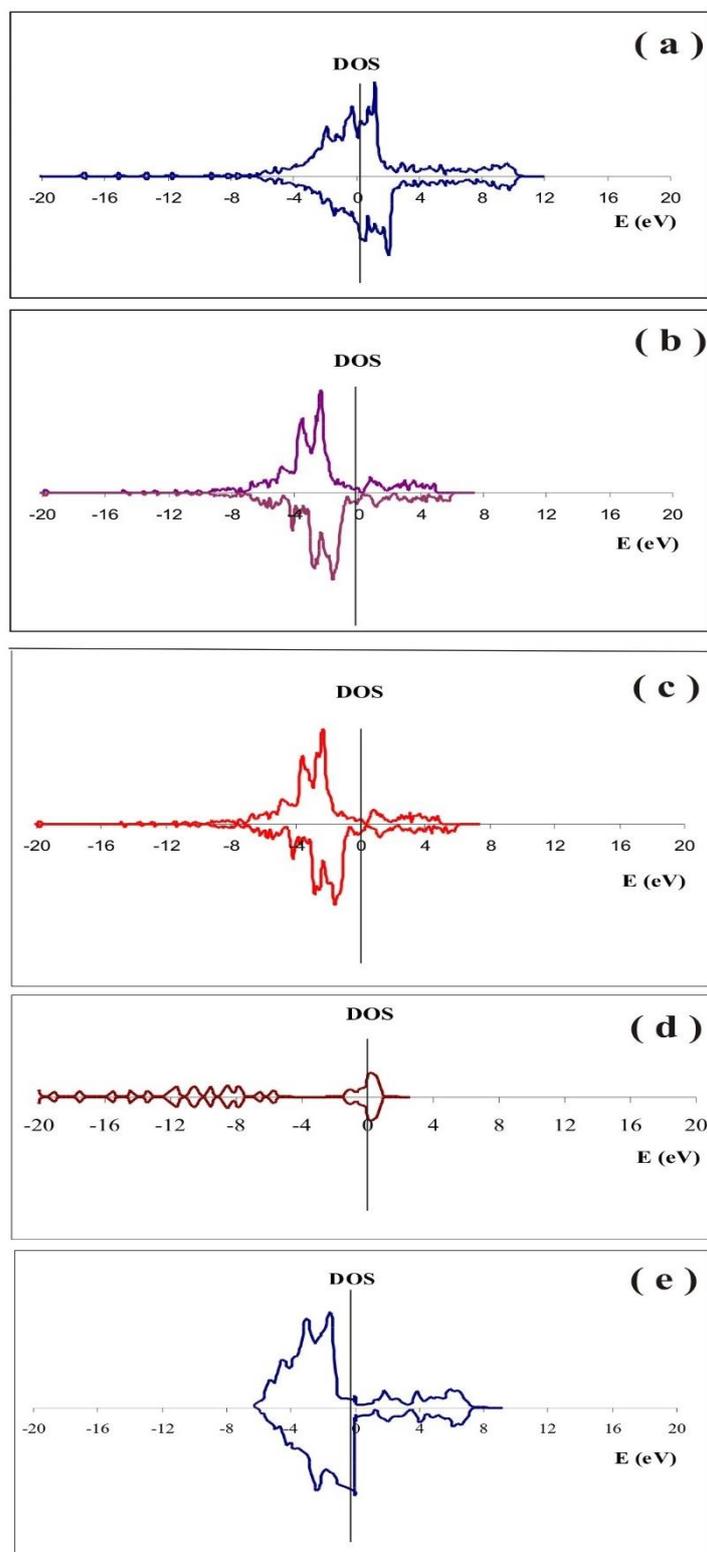


Fig. 4. Gráficas de densidades de estado (DOS) para (a) la adsorción *horizontal* y (b) *vertical* del ácido *cis*-3-hexenoico sobre la superficie PtNi(111); (c) la superficie PtNi(111) aislada, (d) el ácido *cis*-3-hexenoico libre y (e) la superficie Ni(111) aislada.

Nos preguntamos ¿cuál es el cambio en el centro de la banda-d de Ni(111) cuando colocamos una sobrecapa de Pt? Hemos obtenido el centro de los estados-d a partir de las curvas DOS para la superficie Ni(111) para los cálculos de espín polarizado en -3,45 eV. Podemos concluir que una sobrecapa de Pt en Ni(111) produce el desplazamiento del centro de la banda-d a -2.51 eV. Las superficies bimetalicas muestran diferencias significativas con respecto a sus componentes puros. Los niveles de valencia-d están involucrados principalmente en este comportamiento y cuando metales diferentes están en contacto, es posible desplazar las bandas-d atómicas con el fin de mejorar la adsorción y favorecer las reacciones superficiales.

Cuando la molécula se adsorbe en la superficie PtNi(111) en forma *horizontal* aparecen ciertos estados en la gráfica de DOS que corresponden a los estados del ácido (Fig. 4(a)). Para comparación, la Fig. 4(d) muestra los estados de la molécula libre. La DOS total del sistema cerca del nivel de Fermi está dominada por el sustrato bimetalico, pero en un nivel de energía más profundo, la DOS del sistema se ve afectada por la molécula adsorbida. Los efectos de hibridación y la superposición entre la molécula y la superficie PtNi(111) tienen lugar en un rango entre -8 y -0,5 eV. Debido a la interacción molécula-superficie, se puede apreciar que los tres picos originales observados en la curva DOS de la superficie PtNi(111) aislada se desplazan y ubican en torno a 1,37, -0,22 y -1,93 eV. Los nuevos estados inducidos por el Pt aparecen ahora entre 8,25 y 10,67 eV y la reducción de la densidad de estados 5d de Pt se encuentra alrededor de 1.14 eV. También podemos observar los estados por encima de la energía de Fermi desplazados en un rango de energía proporcional. La formación de las interacciones molécula-Pt aumenta la DOS cerca del nivel de Fermi con respecto a la superficie aislada, que muestra un acoplamiento entre los orbitales del Pt y los orbitales de la molécula. El magnetismo de la superficie PtNi(111) se observa en el desequilibrio entre los estados de spin-up y

spin-down. Este desequilibrio disminuye luego de la adsorción de la molécula. Este comportamiento está de acuerdo con la disminución del momento magnético de los átomos de Pt en la superficie luego de la adsorción (discutido más adelante). Cuando la molécula es adsorbida en forma *vertical* sobre la superficie PtNi(111) (Fig. 4(b)), la DOS obtenida es similar a la DOS de la superficie PtNi(111) aislada (Fig. 4(c)). La razón es la débil interacción superficie-molécula y en consecuencia, los pequeños cambios y reordenamiento electrónicos que se producen en el adsorbato y el sustrato. El establecimiento de la interacción entre la molécula y la superficie es reflejada por la acumulación de carga entre las especies enlazadas. La superficie tiene influencia en las propiedades electrónicas de la molécula adsorbida; en consecuencia, hemos calculado la transferencia de carga después de la adsorción. Para la adsorción *horizontal*, los resultados muestran (ver Tabla I) que la transferencia de carga ocurre principalmente entre los enlaces C_I=C_{II}, C_{III}=O_I y átomos vecinos de Pt (ver el número de referencia de los átomos en la Fig. 2), los mayores porcentajes de transferencia de carga observados son los siguientes: 6s Pt (-21,75%), 5p Pt (-44,09%), 5d Pt (-1,16%) para la superficie y 2s C_I (+1,90%), 2p C_I (-5,66%) y 2s C_{II} (-0,12%), C_I 2p (-1,30%) en el doble enlace; y 2s C_{III} (+ 7,14%), 2p C_{III} (-7,76%), 2s O_I (+ 0,53%), 2p O_I (-1,38%), 2s O_{II} (-0,06%), 2p O_{II} (-3,65%) y 1s H_I (-1,60%) para el grupo carboxilo. Como podemos observar, los principales cambios se producen en los orbitales 5p, 6s de Pt y 2p, de C y O. En general, domina la interacción C p - Pt s, y algo menos pronunciada mezcla de orbitales Pt p - Ni s. Los principales porcentajes de transferencia de carga para los átomos de níquel son Ni 5s (+ 8,20%), Ni 5p (-7,31%) y Ni 4d (+ 0,12%).

Tabla I. Población orbital para los átomos interactuantes cuando la molécula se adsorbe *horizontal* sobre la superficie PtNi(111)

Átomo	s	p	d
C_I	0.841	1.701 ^(a)	
	0.825	1.803 ^(b)	
C_{II}	0.854	1.744 ^(a)	
	0.853	1.767 ^(b)	
C_{III}	0.882	1.641 ^(a)	
	0.819	1.779 ^(b)	
O_I	1.706	3.580 ^(a)	
	1.697	3.630 ^(b)	
O_{II}	1.678	3.522 ^(a)	
	1.679	3.667 ^(b)	
H_I	0.613 ^(a)		
	0.623 ^(b)		
Pt(4)	0.621	0.418	7.773 ^(a)
	0.685	0.567	7.812 ^(b)
Pt(4)	0.536	0.470	7.721 ^(a)
	0.685	0.567	7.812 ^(b)
Ni(3)	0.512	0.490	8.319 ^(a)
	0.470	0.479	8.325 ^(b)
Ni(3)	0.471	0.444	8.318 ^(a)
	0.469	0.479	8.325 ^(b)

Pt(4): átomo de la superficie

Ni(3): átomo de la interfase

^(a) luego de la adsorción *horizontal* del ácido *cis*-3-hexenoico sobre la superficie PtNi(111)

^(b) antes de la adsorción (*cis*-3-hexenoico o superficie PtNi(111) aislados)

Esto indica una participación mayoritaria de los primeros vecinos del Pt, o sea, la influencia se limita principalmente a la interfaz del sistema. Para la adsorción *vertical*, los resultados mostrados en la Tabla II indican que la transferencia de carga ocurre principalmente en la interfaz entre el grupo carboxilo y los átomos vecinos de Pt, los principales porcentajes de transferencia de carga son los siguientes: Pt 6s (+ 5,78%), Pt 5p (-19,93 %), Pt 5d (-3,71%) para la superficie y C_I 2s (-0,81%), C_I 2p (-22,36%), O_{II} 2s (+ 1,75%), O_{II} 2p (-6,19%), H_I 1s (-21,83%) para el enlace C_I=O_{II}-H_I. Como podemos observar, los principales cambios se producen en los orbitales Pt 4p, O 2p y H 1s. La población de los átomos Ni(3) segundos vecinos se modifica un porcentaje notable, especialmente los orbitales Ni 5p: los porcentajes de transferencia de carga más importantes son Ni 5s (+ 4,09%), Ni 5p (-45,09%) y Ni 4d (+ 5,59%). Por otro lado, la población de los átomos Ni(2) terceros vecinos también se modifica: los porcentajes de transferencia de carga más importantes son: Ni 5s (-2,06%), Ni 5p (-46,88%) y Ni 4d (+ 2,37%, - 0,79%). Como podemos observar, en el caso de los orbitales d de los átomos Ni(2), aumenta su población para algunos de ellos y disminuye para los demás. Estos resultados indican una participación mayoritaria en las interacciones de los primeros vecino de Pt y también de los segundos y terceros vecinos de Ni.

La función de trabajo es otro parámetro para evaluar la adsorción. El cambio en la función de trabajo de las superficies PtNi(111) y Ni(111) resulta positivo para ambas superficies cuando adsorben a la molécula del ácido *cis*-3-hexenoico. Se espera que la donación de electrones de la molécula al metal disminuya la función de trabajo; y la donación del metal a la molécula adsorbida aumente esta propiedad.

Tabla II. Población orbital para los átomos interactuantes cuando la molécula se adsorbe *vertical* sobre la superficie PtNi(111)

Átomo	s	p	d
C_{III}	0.851	1.316 ^(a)	
	0.858	1.695 ^(b)	
O_{II}	1.709	3.507 ^(a)	
	1.679	3.667 ^(b)	
H_I	0.487 ^(a)		
	0.623 ^(b)		
Pt(4)	0.727	0.497	7.592 ^(a)
	0.685	0.567	7.812 ^(b)
Pt(4)	0.717	0.454	7.523 ^(a)
	0.685	0.567	7.812 ^(b)
Ni(3)	0.489	0.264	8.809 ^(a)
	0.469	0.479	8.325 ^(b)
Ni(3)	0.487	0.263	8.759 ^(a)
	0.470	0.479	8.325 ^(b)
Ni(2)	0.486	0.264	8.234 ^(a)
	0.499	0.497	8.300 ^(b)
Ni(2)	0.490	0.265	8.502 ^(a)
	0.499	0.497	8.300 ^(b)

Pt(4): átomo de la superficie

Ni(3): átomo de la interfase

Ni(2): átomo del medio

^(a) luego de la adsorción *vertical* del ácido *cis*-3-hexenoico sobre la superficie PtNi(111)

^(b) antes de la adsorción (*cis*-3-hexenoico libre o superficie PtNi(111) aislada)

En consecuencia, en nuestro estudio, la superficie bimetálica tiene un cambio de la función de trabajo positivo luego de la adsorción y se caracteriza por una donación de electrones hacia la molécula.

A fin de alcanzar una descripción más profunda de la estructura electrónica del sistema PtNi(111), se muestran en la Tabla III y la Tabla IV los momentos magnéticos locales calculados para los diferentes átomos de nuestro modelo. El número entre paréntesis indica la posición de los átomos metálicos en el slab: Ni(1) (bulk), Ni(2) (medio), Ni(3) (interfase) y Pt(4) (superficie) (Fig. 1). Es una propiedad bien conocida que el momento magnético de los átomos de Pt y de Ni difieren, según nuestros cálculos los valores obtenidos son 0,24 y 0,77, respectivamente, en la superficie PtNi(111) aislada. Después de la adsorción *horizontal* de la molécula, la superficie bimetálica presenta los principales cambios en el momento magnético de los átomos de Pt (ver Tabla III). El momento magnético disminuye de 0,24 a 0,006 para los átomos Pt(4) que interactúan con el enlace C_I=C_{II}, mientras que una disminución de 0,24 a 0,46 se produce para átomos Pt(4) que interactúan con el enlace C_{III}=O_I. Estos cambios se deben a la presencia de las interacciones formadas entre la molécula y la superficie. Como podemos observar, se produce el cambio más importante de momento magnético cuando el doble enlace interactúa con la superficie, lo que corrobora que el doble C=C interactúa más fuerte que el grupo COOH. El momento magnético de Ni(3) también cambia después de la adsorción, pero en menor porcentaje (ver Tabla III). Los resultados muestran que los momentos magnéticos fueron inducidos principalmente en los átomos de la molécula por la proximidad de la superficie. El momento magnético es mucho mayor para los átomos más cercanos a la capa de Pt donde el efecto de proximidad es claramente más fuerte.

Tabla III. Momento magnético para los átomos interactuantes cuando la molécula se adsorbe *horizontal* sobre la superficie

Átomo	Momento magnético (μB / átomo)
C_I	-0.004 ^(a)
C_{II}	0.000 ^(a)
C_{III}	-0.003 ^(a)
O_I	-0.009 ^(a)
O_{II}	0.031 ^(a)
H_I	0.000 ^(a)
Pt(4)	0.006 ^(a)
	0.240 ^(b)
Pt(4)	0.046 ^(a)
	0.240 ^(b)
Ni(3)	0.711 ^(a)
	0.768 ^(b)
Ni(3)	0.711 ^(a)
	0.768 ^(b)

Pt(4): átomo de la superficie

Ni(3): átomo de la interfase

^(a) luego de la adsorción *horizontal* del ácido *cis*-3-hexenoico sobre la superficie PtNi(111).

^(b) antes de la adsorción (superficie PtNi(111) aislada)

Tabla IV. Momento magnético para los átomos interactuantes cuando la molécula se adsorbe *vertical* sobre la superficie

Átomo	Momento magnético (μB / átomo)
C_{III}	-0.026 ^(a)
O_{II}	-0.114 ^(a)
H_I	-0.002 ^(a)
Pt(4)	0.017 ^(a) 0.240 ^(b)
Pt(4)	0.027 ^(a) 0.240 ^(b)
Ni(3)	0.321 ^(a) 0.768 ^(b)
Ni(3)	0.359 ^(a) 0.768 ^(b)
Ni(2)	0.812 ^(a) 0.706 ^(b)
Ni(2)	0.575 ^(a) 0.706 ^(b)

Pt(4): átomo de la superficie

Ni(3): átomo de la interfase

Ni(2): átomo del medio

^(a) luego de la adsorción *vertical* del ácido *cis*-3-hexenoico sobre la superficie PtNi(111).

^(b) antes de la adsorción (superficie PtNi(111) aislada)

Como podemos observar en la Tabla III, se induce un momento magnético en los átomos de la molécula que participan en las interacciones. La población 2p del C y O, y la densidad de los estados cambian después de la adsorción al producirse una transferencia de carga y debido a la hibridación. Cuando la molécula es adsorbida en forma *vertical* sobre la superficie PtNi(111), la superficie bimetálica también presenta los principales cambios de momento magnético en los átomos de Pt (ver Tabla IV). El momento magnético disminuye de 0,240 a 0,017 para los átomos Pt(4) que interactúan con los átomos del enlace $C_I=O_{II}$. Los cambios son menores que en la adsorción *horizontal* porque la molécula interactúa más débilmente con la superficie. El momento magnético de los átomos de Ni también cambia después de la adsorción entre 0,706-0,321 y 0,768-0,575 en el caso de los segundos vecinos Ni(3) y terceros vecinos Ni(2), respectivamente. Momentos magnéticos fueron inducidos en los átomos de la molécula por la proximidad de la superficie. Como podemos observar en la Tabla IV, se obtienen valores negativos para los momentos magnéticos de los átomos C_I , O_{II} y H_I debido a su participación en las interacciones con la superficie PtNi(111).

4. Conclusiones

La superficie bimetálica PtNi(111) presenta propiedades diferentes al componente puro. La superficie PtNi(111) es más activa en la preservación del doble enlace C=C del ácido orgánico original que el catalizador de Ni(111). La superficie PtNi(111) no promueve la deshidrogenación del doble enlace por lo que sugerimos que podría ser adecuada para la hidrogenación del aceite. Sugerimos además que la superficie PtNi(111) no es adecuada para el uso como película orgánica porque la molécula de ácido se adsorbe en forma *vertical* muy débilmente sobre la superficie. La característica más notable de la

superficie PtNi(111) es su actividad para la conversión del ácido insaturado al alcohol insaturado correspondiente.

Referencias

- [1] J. H. Sinfelt, *Sci. Am.* 253 (1985) 90.
- [2] J. H. Sinfelt, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 134.
- [3] C. T. Campbell, *Annu. ReV. Phys. Chem.* 41(1990) 775.
- [4] C. T. Campbell, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2569.
- [5] T. Pelzer, M. Grune, K. Wandelt, *Prog. Surf. Sci.* 74 (2003) 57.
- [6] J. G. Chen, J. E. Crowell, L. Ng, P. Basu, J. T. Yates, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2574.
- [7] B. E. Koel, R. J. Smith, P. Berlowitz, *J. Surf. Sci.* 231 (1990) 325.
- [8] J. M. Heitzinger, S. C. Geghard, B. E. Koel, *Surf. Sci.* 275 (1992) 209.
- [9] H. H. Hwu, J. Eng, J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 702.
- [10] N. A. Khan, H. H. Hwu, Chen, *J. Catal.* 205 (2002) 259.
- [11] J. R. Kitchin, N. A. Khan, M. A. Barteau, J. G. Chen, B. Yakshinskiy, T. E. Madey, *Surf. Sci.* 544 (2003) 295.
- [12] J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Phys. ReV. Lett.* 93 (2004) 156801.
- [13] O. Robach, C. Quiros, H. Isern, P. Steadman, K. F. Peters, S. Ferrer, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 220405.

- [14] S. C. Shin, G. Srinivas, Y. S. Kim, M. G. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 73 (3) (1998) 393.
- [15] G. F. Cabeza, N. J. Castellani, P. Legare, *J. Phys. Chem.* 67 (2006) 690.
- [16] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 81.
- [17] P. Kluson, L. Cerveny, *Appl. Catal. A* 128 (1995) 13.
- [18] P. Kluson, L. Cerveny, *Chem. Listy* 91 (1997) 100.
- [19] A. Y. Stakheev, L. M. Kustov, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 3.
- [20] C. Hoang-Van, O. Zegaoui, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 91.
- [21] A. T. Bell, *J. Mol. Catal. A* 100 (1995) 1.
- [22] M. A. Vannice, *Catal. Today* 12 (1992) 255.
- [23] T. B. L. W. Marinelli, V. Ponec, *J. Catal.* 156 (1995) 51.
- [24] V. Ponec, *Appl. Catal. A* 149 (1997) 27.
- [25] R. Burch, *J. Catal.* 71 (1981) 348.
- [26] H. Lieske, J. Völter, *J. Catal.* 90 (1984) 96.
- [27] K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.* 127 (1991) 287.
- [28] G. Meitzner, G. H. Via, F.W. Lytle, S. C. Fung, J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2925.
- [29] Y. X. Li, K. J. Klabunde, B. H. Davis, *J. Catal.* 128 (1991) 1.
- [30] M. C. Hobson Jr., S. L. Goresh, G. P. Khare, *J. Catal.* 142 (1993) 641.
- [31] B. Coq, E. Crabb, F. Figuéras, *J. Mol. Catal. A* 96 (1995) 35.

[32] T. Komaya, A.T. Bell, Z. Weng-Sieh, R. Gronsky, F. Engelke, T.S. King, M. Pruski, J. Catal. 149 (1994) 142.

[33] L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Zanoni, J. Catal. 182 (1999) 186.

[34] O. A. Ferretti, J. P. Bournonville, G. Mabilon, G. Martino, J. P. Candy, J.-M. Basset, J. Mol. Catal. 67 (1991) 283.

[35] A. Piccirilli, Y. Pouilloux, S. Pronier, J. Barrault, Bull. Soc. Chim. Fr. 132 (1995) 1109.

[36] C. M. M. Costa, E. Jordão, M.J. Mendes, O. A. A. Santos, F. Bozon-Verduraz, React. Kinet. Catal. Lett. 66 (1999) 155.

[37] <http://www.vasp.at/>

CONCLUSIONES

La adsorción del ácido oleico en la superficie Ni(111) se estudió con el método de Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica (ASED). Como es conocido, la molécula presenta dos grupos activos, $\text{C}=\text{C}$ y COOH , por lo tanto, fue importante investigar la adsorción de la molécula mediante el enlace $\text{C}=\text{C}$ en una geometría *horizontal*, paralela a la superficie, y también adoptando una geometría *vertical* con el enlace COOH apuntando hacia la superficie Ni(111). Nuestros resultados indican que la geometría *horizontal* es más estable que la *vertical* y, por lo tanto, la adsorción a través del enlace $\text{C}=\text{C}$ domina el proceso. Los registros energéticos muestran una fuerte interacción con la superficie metálica. Los enlaces Ni-Ni, $\text{C}=\text{C}$ y C-C se debilitan durante la adsorción a causa de la interacción enlazante entre los átomos de carbono y la superficie de níquel. Los orbitales Ni $5d_z^2$, d_{yz} y Ni $6p_x$, p_z juegan un rol importante en la unión con los orbitales C p_x , p_z . También se ha detectado una pequeña interacción Ni-H.

La adsorción del ácido oleico sobre la superficie PtNi(111) pura y modificada con átomos de K, Mg, Co, B o Pd se estudió con el método de Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica (ASED). La adsorción del ácido oleico en la superficie PtNi(111) muestra una débil interacción molécula-superficie, no hay un sitio preferencial para la adsorción del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ y solo la adsorción a través del enlace COOH es favorecida. Las propiedades de adsorción de la superficie PtNi(111) mejoran al considerar la modificación de la superficie, la adsorción del enlace olefínico se fortalece, la estabilidad del sistema se incrementa y la distancia $\text{C}=\text{C}$ /superficie se reduce cuando la adsorción se realiza usando promotores. El promotor Co posee las mejores propiedades para la adsorción del ácido. El orbital p más bajo del C interactúa sustancialmente con los orbitales s-d del Pt y del Co. El cambio en la densidad electrónica afecta positivamente a la fuerza de adsorción del enlace $\text{C}=\text{C}$. La población de solapamiento (OP) corresponde

principalmente a la interacción C-Pt. Después de la adsorción, la fuerza de los enlaces C=C, Pt-Pt y Pt-Co cambia, favoreciendo la interacción molécula-superficie.

La adsorción *vertical* del ácido *cis*-3-hexenoico (HA) sobre la superficie Ni(111) se estudió utilizando el programa de cálculo Viena Ab-initio Simulation Package (VASP). La localización más estable para la molécula HA se presenta en el sitio “top” de la superficie Ni(111), aunque las energías son muy similares para todos los sitios de adsorción. La interacción superficie-molécula tiene lugar entre el grupo COOH de la molécula HA y los átomos de Ni vecinos. La adsorción es débil y por lo tanto la distancia metal-molécula es grande. El enlace COOH se alarga y debilita después de la adsorción, dando lugar a un cambio en las frecuencias de vibración. Hay cambios notables en los valores de los momentos magnéticos de los átomos de la superficie vecinos a la molécula, que inducen principalmente momentos magnéticos en los átomos de H y O. Los principales cambios se producen en la población de los orbitales 4p Ni, 2p O y 1s H. La superficie presenta un cambio positivo en la función de trabajo luego de la adsorción, y por lo tanto, una transferencia de electrones desde la superficie metálica hacia la molécula. Durante la adsorción, pudo reconocerse la importancia relativa de los efectos magnéticos por sobre los efectos estructurales, escenario promisorio para una mejora futura de los procesos de adsorción basada en la modificación de las propiedades magnéticas de la superficie.

La adsorción de la molécula de ácido *cis*-3-hexenoico sobre una superficie PtNi(111) se estudió con el programa de cálculo Viena Ab-initio Simulation Package (VASP). La superficie bimetálica PtNi(111) presenta propiedades diferentes al componente puro Ni(111). La superficie PtNi(111) es más activa en la preservación del doble enlace C=C del ácido orgánico original. La deshidrogenación no se ve promovida, lo que sugiere que el catalizador podría ser adecuado para la hidrogenación del aceite.

Sugerimos además que la superficie PtNi(111) no es adecuada para el uso como película orgánica. La característica más notable de la superficie PtNi(111) es su actividad para la conversión del ácido insaturado al alcohol insaturado correspondiente.