

Interacciones molécula–superficie en $K_2O(110)$: origen atomístico de la lixiviación inducida por ácidos grasos libres

González F , Alejandro J.¹; Bechthold, Pablo¹; Juan, Alfredo¹; López-Corral, Ignacio²; Marchetti, Jorge M.³

¹ Instituto de Física del Sur (IFISUR, UNS-CONICET), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina

² Instituto de Química del Sur (INQUISUR, UNS-CONICET), Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

³ Faculty of Science and Technology, Norwegian University of Life Sciences, Dr bakveien 31, 1430  s, Noruega

ilopezcorral@uns.edu.ar

 rea temática: D. Fenómenos de Superficies

La desactivación de catalizadores heterogéneos básicos por ácidos grasos libres (FFAs) constituye una limitación crítica en la producción de biodiesel, principalmente debido a la lixiviación de especies activas. En este trabajo se emplean cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para investigar la adsorción de ácido fórmico, como molécula modelo de FFAs, sobre la superficie $K_2O(110)$, y dilucidar su rol en las etapas iniciales de degradación del catalizador.

El análisis geométrico revela sitios preferenciales de adsorción con energías de quimisorción entre $-2,87$ y $-3,84$ eV, indicando una interacción altamente favorable entre la molécula de ácido fórmico y la superficie. Se identifican configuraciones tanto moleculares como disociativas, siendo estas últimas las más estables. La adsorción disociativa conduce a la formación de grupos hidroxilo superficiales y especies formiato fuertemente enlazadas, acompañadas de importantes distorsiones estructurales. En particular, se observa un marcado desplazamiento de los iones K^+ superficiales y un debilitamiento severo de los enlaces $K-O$, con disminuciones en el orden de enlace (BO) de hasta el 95%, lo que sugiere una incipiente ruptura.

El análisis de estructura electrónica mediante densidad de estados proyectada (PDOS) y cargas de Bader evidencia una transferencia de carga desde la superficie hacia el adsorbato, alcanzando valores de hasta 0,45 e, junto con una fuerte hibridación entre estados moleculares y superficiales. Estos resultados son consistentes con la alta basicidad del K_2O y con la gran interacción observada. Asimismo, el estudio de la diferencia de densidad de carga (CDD) confirma acumulación electrónica en los nuevos enlaces formados y depleción en los sitios K^+ superficiales.

En conjunto, el debilitamiento extremo de los enlaces y la redistribución electrónica observada aportan evidencia teórica clara de que la presencia de FFAs favorece la lixiviación de K^+ , comprometiendo la estabilidad estructural del catalizador. Los resultados obtenidos contribuyen a la comprensión mecanística de la desactivación de superficies y proporcionan lineamientos para el diseño de catalizadores básicos más robustos aplicados a la producción de biocombustibles.