

CIENTIA



Depósito Legal ppi 201502ZU4668

Vol. 23, N° 3

Julio-Septiembre 2015



**An International Refereed Scientific Journal of
the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia
Maracaibo - Venezuela**

Esta publicación científica en formato digital
es continuidad de la revista impresa
Depósito Legal: pp 199302ZU47
ISSN:1315-2076

CIENCIA 23 (3), 147-157, 2015
Maracaibo, Venezuela

Interacción Ni-Grafito en ETAAS: Un estudio teórico-experimental

*Frine Ruiz^{1, 2, *}, Zully Benzo¹, Manuelita Quintal¹, Fernando Ruetter³, Alberto Alborno⁴ y Joaquín L. Brito⁴*

¹Laboratorio de Química Analítica, Centro de Química, IVIC
Apartado Postal 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

²Laboratorio de Química Ambiental, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias; Universidad del Zulia. Apartado Postal 15197, Maracaibo 4005-A, Venezuela

³Laboratorio de Química Computacional. Centro de Química, IVIC
Apartado Postal 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

⁴Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Centro de Química, IVIC
Apartado Postal 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

Recibido: 22-09-14 Aceptado: 16-07-15

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo un estudio experimental-teórico a fin de elucidar los enlaces metal-grafito y los posibles sitios de adsorción que tienen lugar sobre una superficie de grafito pirolítico, durante los procesos de espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS). Los resultados experimentales fueron obtenidos por la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y fueron modelados mediante la aplicación del método computacional cualitativo PM6. El análisis de XPS se realizó para las etapas de calcinado y de atomizado y fueron postuladas las especies Ni_2O_3 y NiO para dichas etapas, respectivamente. Un sistema aromático policíclico de seis anillos, el coroneno; fue empleado como un modelo de la plataforma de grafito pirolítico (PGP). Las energías de adsorción señalan que los sitios de interacción más estables son preferiblemente los carbonos del borde deshidrogenado. Los cálculos teóricos mostraron una correlación entre las energías de adsorción en los sitios estudiados y los resultados experimentales obtenidos por XPS.

Palabras clave: Níquel; grafito pirolítico; ETAAS; XPS; PM6; modelado teórico.

Ni-Graphite Interaction in ETAAS: A theoretical-experimental study

Abstract

In this work an experimental and theoretical study was carried out to elucidate the metal-graphite bonds and possible adsorption sites that take place on a surface of pyrolytic graphite, during processes with electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy (ETAAS). Experimental results were obtained by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique and theoretical calculations were performed by applying

* Autor para la correspondencia: fr Ruiz@ivic.gob.ve, frine.ruiz@fec.luz.edu.ve

the qualitative computational method PM6. XPS analysis was performed to the calcination and atomization steps and Ni_2O_3 and NiO were postulated species at these stages, respectively. A polycyclic aromatic six-ring system, the coronene; was employed as a model of the pyrolytic graphite platform (PGP). Adsorption energies indicate that the most stable adsorption sites are preferably the dehydrogenated carbon edges. Theoretical calculations showed a correlation between the adsorption energy sites and the experimental results obtained by XPS

Keywords: Ni; Pyrolytic graphite; ETAAS; XPS; PM6; theoretical modeling.

Introducción

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) ha sido ampliamente utilizada en estudios de la química de las superficies de metales, aleaciones, óxidos e hidróxidos, con particular referencia a la oxidación y corrosión (1,2). Su alta sensibilidad a escala superficial es una de las características más importantes, que ha permitido que su aplicabilidad se haya extendido a investigaciones desarrolladas en el campo de la ETAAS (3-7). La información que se obtiene producto de la distribución de los estados de oxidación como consecuencia de los tratamientos térmicos aplicados a la plataformas de grafito empleadas, permite inspeccionar las especies involucradas en el proceso de medición en ETAAS, en condiciones más reales que otras técnicas que requieren cantidades excesivas del analito (p.ej., difracción de rayos X), ventaja que hace atractiva su aplicación.

Por otro lado, aunque muy pocos estudios teóricos de modelaje molecular sobre los procesos superficiales de ETAAS se han realizado, estos han demostrado que son útiles para analizar los procesos de adsorción de los analitos en la superficie (8,9). En particular, no se han encontrado en la literatura trabajos teóricos sobre modelado de las interacciones de Ni en los procesos de ETAAS. Detalles de la manera como el analito se enlaza a la superficie de grafito son de interés, particularmente estudios de los sitios de adsorción, energía de interacción, transferencia de carga y migración del analito sobre esta superficie. En tal sentido, el objetivo principal de este trabajo es combinar cálculos teóricos y estudios XPS para una mayor comprensión de la interacción Ni-grafito durante los procesos en ETAAS.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera. La primera parte consiste de la descripción de los materiales y métodos que comprende la instrumentación y los reactivos, procedimientos en los análisis superficiales y los métodos teóricos junto con los modelos moleculares empleados para simular la interacción analito-superficie. En la segunda parte se señalan los resultados y la discusión comenzando con las técnicas de ETAAS y XPS empleadas para evaluar el límite de detección de Ni y las especies formadas en los procesos de calcinación y atomizado junto con el estudio de la distribución del Ni sobre la superficie de grafito pirolítico. En una tercera sección se analizan los cálculos teóricos de las especies de Ni (Ni_2O_3 , NiO y Ni) en diferentes sitios de adsorción evaluando la energía de adsorción, la multiplicidad de espín y la carga sobre el Ni. También se estudia el proceso de deshidrogenación de la superficie. Finalmente en la última sección se presentan las conclusiones generales.

Materiales y Métodos

Instrumentación y Reactivos

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Techtron modelo AA-875 de doble haz, equipado con un horno de grafito modelo GTA-95. Se fijaron los parámetros instrumentales para la determinación del Ni en soluciones acuosas y se optimizaron (7). Se prepararon sucesivas disoluciones a partir de una solución acuosa de Ni, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$; marca B.D.H. Las plataformas utilizadas fueron proporcionadas por la compañía Varian, Part N° 63-100013-00. Se utilizó argón de alta pureza (99.99%), marca BOC gases.

Se empleó un espectrofotómetro de rayos X, modelo ESCALAB 220i-XL, instrumento

equipado con un ánodo dual Mg/Al operado a 400W. La energía de rayos X utilizada fue la de magnesio (MgK α , 1253,6 eV). Se optimizaron los parámetros instrumentales del equipo XPS para el análisis del sustrato sólido, según Ruiz, y col. (3).

Las señales analizadas para las muestras fueron: C1s, O1s y Ni2p. La señal de carbono, C1s (284,50 eV) fue utilizada como referencia interna para ajustar las energías de enlace (BE) de los diferentes elementos y para corregir los efectos de carga. La deconvolución de la curva experimental fue definida en su distribución por una combinación de Gaussian (80%) y Lorentzian (20%) con el programa XPSPEAK 4.1 y XPS.GRAF.

Procedimientos en los análisis superficiales

Las plataformas de grafito pirolítico (PGP) fueron analizadas en el espectrofotómetro de rayos X, luego de la dosificación del analito y los tratamientos térmicos requeridos en ETAAS. Estas fueron cuidadosamente manipuladas y preservadas en iso-octano con el fin de minimizar la exposición del sustrato de grafito al aire y luego estas fueron transferidas al sistema XPS. Todas las medidas se realizaron en ultra alto vacío (10^{-8} - 10^{-10} torr).

Métodos teóricos y modelos

En el estudio de la interacción de las especies de Ni con la superficie de grafito se utilizó el método cualitativo PM6 del paquete de cálculo MOPAC (10). Este método se ha utilizado en varias aplicaciones de interacciones de adsorbatos sobre superficies (11-13) usando la interfaz IVIChem (14). La superficie de la plataforma fue modelada mediante un sistema aromático, policíclico, el coroneno (C₂₄H₁₂), empleado en trabajos previos (8,9). Se usaron varios modelos: coroneno como tal, coroneno deshidrogenado y coroneno oxigenado, ver Fig. 1. Las especies de Ni a modelar fueron: Ni₂O₃, NiO y Ni. Para la adsorción se emplearon sitios de borde, del centro

de la superficie modelada de coroneno y aquellos donde los bordes han perdido un hidrógeno.

Resultados y Discusión

ETAAS y XPS

Se inyectaron volúmenes variables de soluciones acuosas de Ni en el orden de los nanogramos (30-120 ng) sobre la PGP aplicando el programa de temperatura para el analito en estudio (6,7) y se determinó el límite de detección de la composición superficial del Ni sobre el sustrato, empleando la técnica de XPS. La señal de Ni no es detectable a concentraciones inferiores a 30 nanogramos por litro, luego del proceso de atomización.

Posteriormente, se realizaron dos inyecciones de la solución acuosa de níquel (120 ng/L), y se calcinó hasta la temperatura de 1200 °C. En la Fig. 2a se muestra el espectro XPS de la plataforma así tratada en la región de Ni2p (847,0 – 889,0 eV) en función de la energía de enlace de los electrones. La señal resultante presentó dos dobletes correspondiente a las transiciones 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, con una relación de intensidades de 2:1 y separación de 18,2 eV; centradas en 856,7/ 874,9 eV (A, A') y 862,8/ 881,1 eV (B, B'); que indican la presencia de una especie de Ni⁺³. Estas asignaciones están en acuerdo con los estudios de XPS recopilados en diferentes bases de datos (15,16).

El pico de fotoemisión en la región C1s tiene su centro de energía de enlace en 284,4 eV. La deconvolución del espectro en esta región, mostrada en la Fig. 2b presentó varios picos con diferentes energías: (a) un pico de fotoemisión C1s con un centro de energía de enlace a 284,3 eV atribuido a la señal de carbón grafitico (-C-C/C-H); (b) un pico centrado a 288,3 eV correspondiente a especies -C=O; (c) una señal a 286,3 eV del tipo grupos ésteres; y (d) carbón presente posiblemente en forma de dióxido de carbono (-CO₂) a 290,7 eV. Estas asignaciones están acordes con estudios extensivos de XPS en muestras de carbón (carbón activo, carbón natural y grafito pirolítico) en diferentes condiciones (17,18).

Estos resultados experimentales sugieren que especies de carbón del tipo CO y CO₂ son especies intermediarias gaseosas que se forman

durante el proceso de atomización. Estos resultados están acordes con lo reportado por Sharma y col. (19), quienes proponen al CO como producto intermediario, que luego reacciona con el óxido del metal, formando CO_2 que puede ser retenido en sustratos de grafito. No se excluye la posibilidad de que estas especies hayan quedado intercaladas o fijadas entre capas superficiales de grafito pirolítico durante el tratamiento térmico o que hayan sido adsorbidas sobre alguna dislocación del sustrato durante el proceso (20,21).

Por otra parte, el espectro realizado para la región del O1s (Fig. 2c muestra un pico ligeramente asimétrico centrado en 532,8 eV que se podría atribuir a la contribución mayoritaria del oxígeno presente en forma de C-O. La deconvolución del espectro de la región de O1s produjo varios picos con diferentes energías: (a) un pico de fotoemisión O1s con un centro de energía de enlace a 531,8 eV atribuido a especies de Ni en estado de oxidación (III); (b) oxígeno presente del tipo de especies carbonílicas ($-\text{C}=\text{O}$) a 533,5 eV; y (c) una señal a 532,8 eV del tipo ($-\text{C}-\text{O}$). Se infiere de los resultados de las regiones Ni2p y O1s, para la etapa de calcinado, la formación de especies del tipo óxido de níquel: Ni_2O_3 sobre el sustrato de grafito.

En la Fig. 3a se muestra el espectro XPS para el níquel atomizado sobre la PGP a la temperatura de 2700°C. La deconvolución del espectro permite identificar la formación de Ni^{2+} a nivel superficial, siendo la posición de la señal a 855,7 eV para la transición Ni2p_{3/2} con un desplazamiento de $\pm 18,2$ eV para el pico correspondiente a Ni2p_{1/2}. En el caso del estado de oxidación Ni^{+2} esta señal principal está acompañada por picos satélites (señales (D), (E) y (F)). En la región O1s (ver Fig. 3c, se observa un pico mayoritario simétrico centrado a 531,9 eV correspondiente a especies del tipo C-O. Se observa una señal O1s a 529,9 eV asignada a las especies del tipo Ni-O, siendo esta señal asociada con la observada en la región de Ni2p a 855,7 eV. Se infiere de estos resultados, en ambas regiones, la presencia de la especie NiO.

En la deconvolución de la zona espectral de la región de C1s que se muestra en la Fig. 3b se observa tres picos con diferentes energías de enlace que se reseñan en la Tabla 1. Bajo estas condiciones se observan las mismas señales C1s reportadas en la etapa de calcinado, con excepción de la señal relacionada a la formación de $-\text{C}=\text{O}$. Todo esto nos lleva a concluir que las especies del tipo $-\text{C}=\text{O}$ se encontraban de manera superficial sobre el sustrato; y en el caso de las especies CO y CO_2 sobre la PGP a 2700 °C sugiere que las mismas estaban fijadas al sustrato de grafito.

Distribución del Ni sobre la superficie de grafito pirolítico

Con el propósito de observar la forma y la distribución lateral de la fase condensada cuando el analito es atomizado sobre el sustrato de grafito, se realizaron dos inyecciones sucesivas de soluciones acuosas de Ni y se le aplicó el tratamiento térmico. Posteriormente, la PGP fue examinada en el instrumento de XPS. Se realizó un barrido sobre la superficie del soporte, y se observó que la distribución de las especies de Ni sobre el sustrato de grafito no es uniforme, mostrando estas considerable movilidad durante la reacción, migrando hacia las zonas irregulares de los bordes finales en donde presumiblemente abundan dislocaciones e imperfecciones que proveen de sitios activos que favorecen el enlace entre el analito y la superficie (20).

De igual forma, al tomar los registros de XPS en otras etapas, después del tratamiento en ETAAS, se presenta el mismo fenómeno de quimisorción de las especies de Ni en mayor concentración sobre los bordes, y en el caso de las regiones donde es mayoritario el plano basal del grafito (zona central) mostró ser menos reactiva (7). Este estudio reveló que el Ni se encuentra fuertemente adsorbido en los bordes de las placas de grafito pirolítico. La evidencia de especies de Ni sobre la PGP tratada térmicamente, sugiere que las mismas están fijadas fuertemente al sustrato de grafito.

Tabla 1. Resultados obtenidos de los análisis superficiales para la atomización del Ni a 1200 y 2700 °C.

Pico	B.E. (eV)	fwhm (ev)	Intensidad (a.u.)	Asignación	Porcentaje Relativo (%)	Porcentaje Atómico (%)
Ni-PGP a 1200 °C						
Región de Ni 2p (Figura 2.a.)						
A	856,70	3,80	6,01	Ni ^{III} – óxido	39	8,70
A'	874,90	3,80	2,92			
B	862,80	3,20	9,70		61	
B'	881,10	3,20	3,55			
Región C 1s (Figura 2.b)						
G	284,30	2,25	135,22	Grafito	63,15	53,42
H	286,34	2,10	61,95	C-O-	31,08	
J	288,25	1,80	29,17	C=O	3,09	
I	290,72	2,50	26,88	CO ₂	2,66	
Región de O 1s (Figura 2.c.)						
K	531,76	3,35	80,83	Oxido-Ni ^{III}	37,19	37,81
M	532,75	2,80	95,72	C-O	51,41	
N	533,50	1,80	72,27	C=O	11,39	
Ni-PGP a 2700 °C						
Región Ni2p (Figura 3.a.)						
C	855,70	3,10	5,20	Ni ^{II} – óxido	100	3,79
C'	873,90	3,10	1,86			
D	849,70	2,70	1,08			
E	864,44	5,50	1,76	Señales satellites	-	
F	877,26	4,10	0,50			
Región C 1s (Figura 3.b.)						
G	284,65	2,15	113,25	Grafito	67,40	60,83
H	286,42	2,40	49,73	C-O-	31,29	
I	290,61	1,95	30,19	CO ₂	1,30	
Región O 1s (Figura 3.c.)						
L	529,90	2,30	31,74	Oxido-Ni ^{II}	36,02	35,37
M	531,90	2,15	65,85	C-O-	63,98	

Cálculos Teóricos: Interacción de especies de Ni con coroneno

La Fig. 1 ilustra los diferentes modelos de superficie para la adsorción de las especies de Ni: coroneno no modificado (Fig. 1a), deshidrogenado (Fig. 1b) y oxidado (1c). En ellas se pueden observar esencialmente dos tipos de sitios de adsorción

de los analitos los de centro (c) y de borde (b), considerando en los primeros adsorción sobre la superficie de coroneno libre de imperfecciones, y en los segundos la adsorción sobre sitios hidrogenados, deshidrogenados y con oxígenos terminales. Los cálculos se llevaron a cabo para diferentes multiplicidades del espín: singlete, triplete y quintuplete.

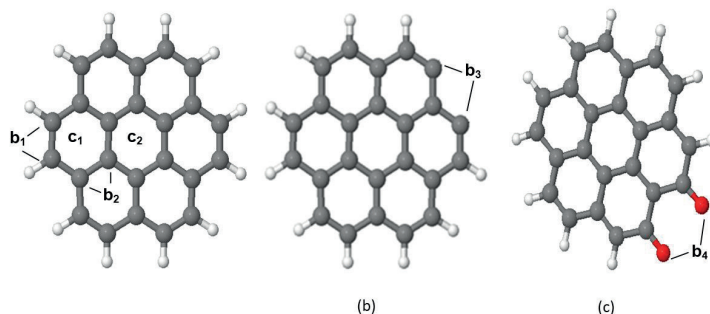


Figura 1. Modelos de grafito pirolítico. (a) coroneno con sitios de adsorción: borde (b1, b2) y centro (c1, c2) (b) sistema deshidrogenado (bdh, b3). (c) sistema oxidado (bo, b4)..

Tabla 2. Reacciones que ocurren en un modelo de la superficie de grafito: deshidrogenación, oxidación, adsorción de Ni_2O_3 , NiO y Ni tanto en la superficie como en los bordes deshidrogenados y oxidados.

Reacciones en la Superficie	Multiplicidad de especies *	Calor de Reacción o Adsorción (kcal/mol)	Carga neta en Ni
$\text{C}_{24}\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{10}^{(*)} + \text{H}_2$	Triplete	63,1	-----
$\text{C}_{24}\text{H}_{10} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_2^{*}$	Triplete	-112,7	-----
$\text{C}_{24}\text{H}_{12} + \text{Ni}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_3^{*}(b)$	Quintuplete	-3,1	0.01 0.49
$\text{C}_{24}\text{H}_{10} + \text{Ni}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_3^{*}(c)$	Quintuplete	15,8	0.58 0.84
$\text{C}_{24}\text{H}_{10} + \text{Ni}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_3^{*}(bdh)$	Quintuplete	-160,1	0.39 0.66
$\text{C}_{24}\text{H}_{12} + \text{NiO} \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{NiO}^{*}(b)$	Triplete	-47,5	0.39
$\text{C}_{24}\text{H}_{12} + \text{NiO} \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{NiO}^{*}(c)$	Triplete	-36,6	0.49
$\text{C}_{24}\text{H}_{10} + \text{NiO} \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{NiO}^{*}(bdh)$	Singlete	-151,9	0.49
$\text{C}_{24}\text{H}_{12} + \text{Ni} \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Ni}^{*}(b)$	Triplete	-39,9	-0.02
$\text{C}_{24}\text{H}_{12} + \text{Ni} \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Ni}^{*}(c)$	Triplete	-19,3	0.44
$\text{C}_{24}\text{H}_{10} + \text{Ni} \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{Ni}^{*}(bdh)$	Singlete	-104,0	0.15
$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{NiO} \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NiO}^{*}(bo)$	Singlete	-69,7	0.68
$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{Ni} \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Ni}^{*}(bo)$	Singlete	-68,4	0.81
$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Ni}(b) \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{Ni} + \text{H}_2$	----	-1,1	----
$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{NiO}(b) \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{NiO} + \text{H}_2$	----	-52,2	----
$\text{C}_{24}\text{H}_{12}(b) + \text{NiO} \rightarrow \text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	----	-54,7	----

(*) Es el sistema para el que se muestra la multiplicidad.

(c) centro, (b) borde, (bdh) borde deshidrogenado, (bo) borde oxidado.

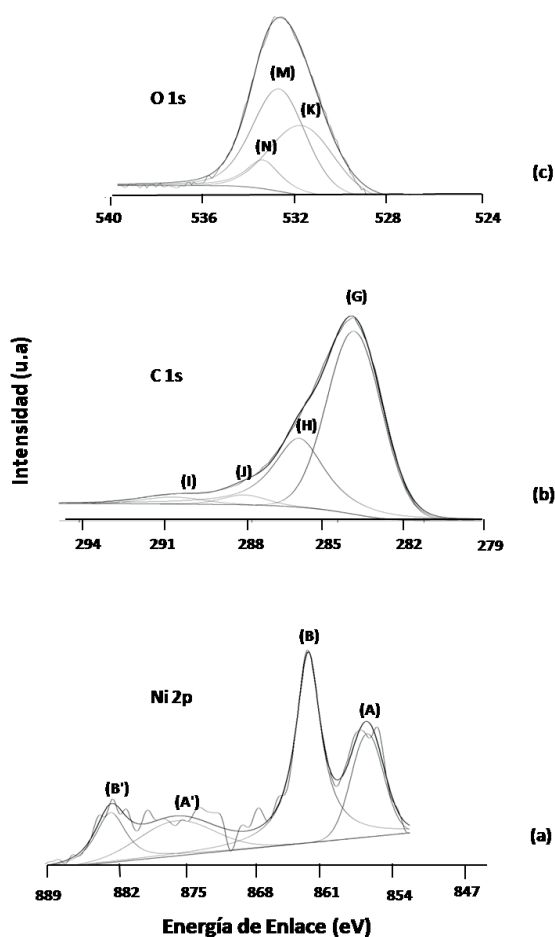


Figura 2. Espectros de XPS en la etapa de calcinado (1200 °C). (a) Deconvolución en la región Ni 2p. Señales dobletes: (A, A') y (B, B') Ni-O (III), (b) Deconvolución de la región C1s. Señales singletes (G) grafito, (H) C-O, y (J) C=O y (I) C-O₂, y (c) Deconvolución de la región O1s. Señales singletes (K) O-Ni (III), (N) O=C, (M) O-C.

La formación de sitios deshidrogenados por la eliminación de H₂ y la oxidación son presentadas en las dos primeras filas de la Tabla 2. Los resultados revelan que el proceso de deshidrogenación es endotérmico (63 kcal/mol) y debe ocurrir a altas temperaturas

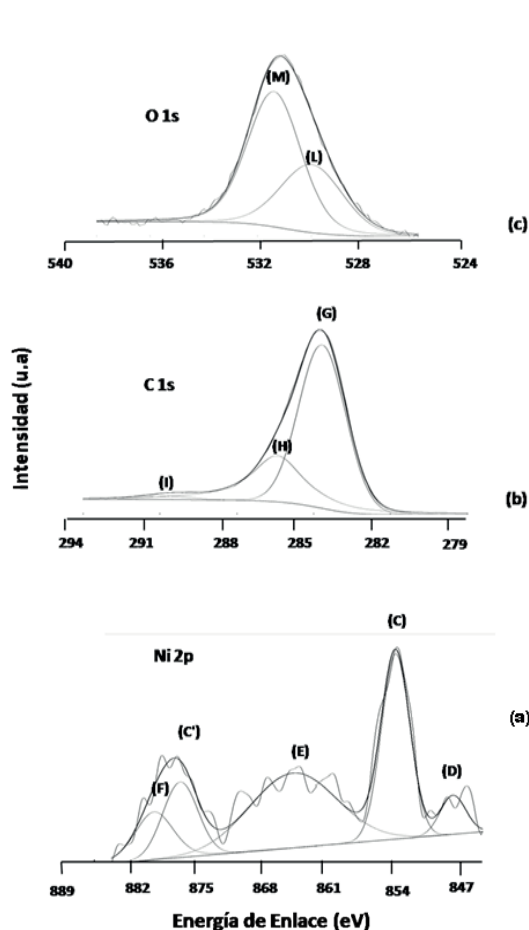


Figura 3. Espectro de XPS en la etapa de atomizado (2700 °C). (a) Deconvolución en la región Ni 2p. Señales dobletes: (C, C') Ni-O (II); señales (D), (E) y (F) son satélites, (b) Deconvolución en la región C1s. Señales singletes: (G) grafito, (H) C-O, y (I) C-O₂, y (c) Deconvolución en la región O1s. Señales singletes: (M) O-C, y (L) O-Ni (II).

dando lugar a un sitio de borde deshidrogenado (*bdh*). Efectivamente, se ha reportado deshidrogenación de coroneno a temperaturas entre 500 y 700 °C (22). Una vez que se ha eliminado H₂, la oxidación con O₂ está favorecida termodinámicamente (-112,7 kcal/

mol) formándose un sitio de borde oxidado (*bo*). Estos sitios se confirman con la aparición de picos en la región de C1s que se muestra en la Fig. 2b. Es bueno hacer notar que la superficie tiene electrones desapareados (que dan lugar a magnetismo), ver la segunda columna de la Tabla 2, sobre multiplicidad de especies.

Los resultados calculados para la adsorción de las especies de Ni_2O_3 , NiO y Ni en diferentes sitios son presentados en las Figs. 4 y 5. Los resultados para Ni_2O_3 muestran que esta especie se fisiorbe sobre el borde del coroneno con una energía de aproximadamente -3 kcal/mol (Fig. 4a) mientras que en el centro (Fig. 4b) del mismo

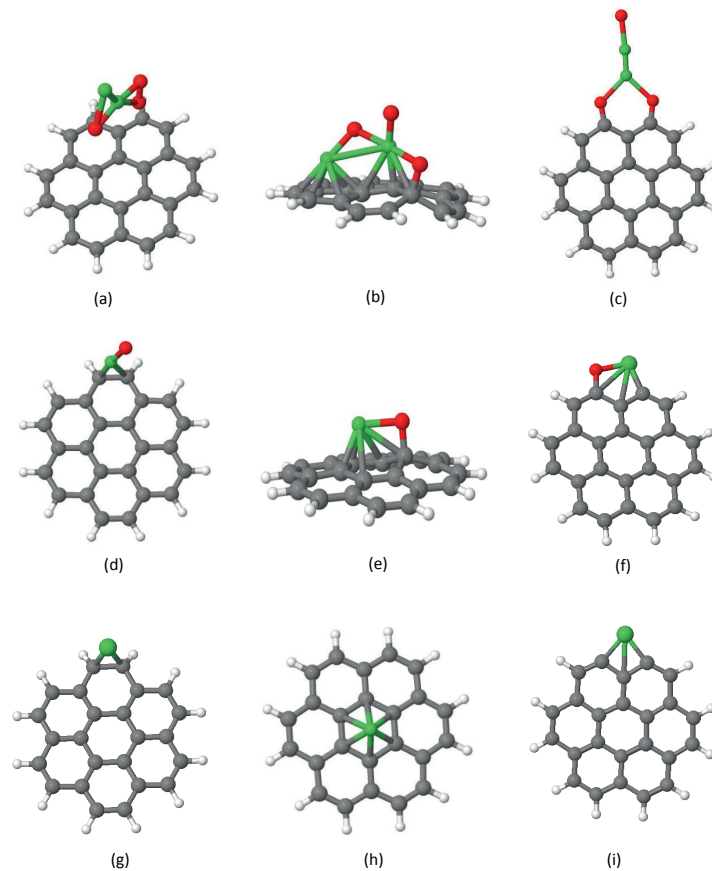


Figura. 4. Estructuras optimizadas del Ni_2O_3 , (a), (b) y (c); NiO (d), (e) y (f); y Ni (g), (h) y (i) adsorbidos en el borde y el centro de la superficie de coroneno y en el borde deshidrogenado, respectivamente.

se adsorbe endotérmicamente (15.8 kcal/mol). Sin embargo, la adsorción de esta especie en los *bdh* es muy fuerte (-160 kcal/mol, ver Fig. 4c). Este resultado demuestra que a temperaturas de calcinación elevadas (1200 °C) esta especie puede existir después de deshidrogenarse los bordes o en las imperfecciones del grafito pirolítico. Estos resultados confirman de forma cualitativa que

las especies de Ni se adsorben preferiblemente en los carbonos del borde que en los centrales y están de acuerdo con los obtenidos por XPS, en los cuales la quimisorción en estas regiones (anillos en el borde) se ve favorecida por la presencia de defectos en la estructura de la superficie de carbón (1, 19, 20). Es bueno notar que las especies formadas tienen una multiplicidad de espín alta,

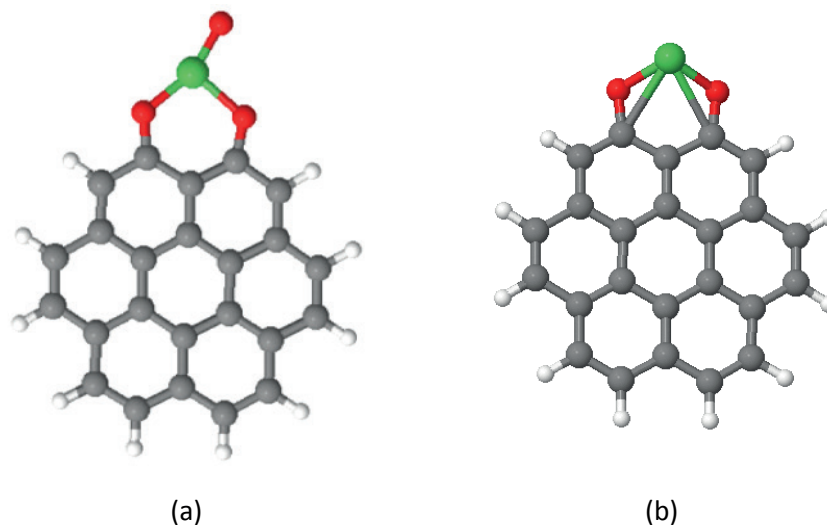


Figura. 5. Estructuras optimizadas del NiO (a) y Ni (b) adsorbidas en el borde oxigenado del coroneno.

lo cual es debido a que la molécula de Ni_2O_3 es más estable con un espín de 5.

Con respecto a la especie NiO adsorbida, las estructuras más estables son mostradas en las Figs. 4(d-f). Los resultados de la energía de adsorción en las filas 7-9 de la Tabla 2 señalan que el NiO se adsorbe exotérmicamente en todos los sitios. Es de notar que la adsorción más fuerte ocurre también en los sitios de borde con un calor de adsorción de cerca de -160 kcal/mol. Estas especies adsorbidas son de multienlaces (bi-, tetra- y hexa-coordinadas) y algunas con espines desapareados (multiplicidad de espín igual a tres).

Los resultados para el Ni metálico nos indican también una tendencia similar que para el NiO, pero con menores energías de adsorción siendo los bordes mejores centros de adsorción que el centro. Las coordinaciones del níquel son múltiples (2, 6, y 3), ver Figs. 4(g-i) para sitios *b*, *c* y *bdh*, respectivamente. Se observa además que en general los átomos de níquel están cargados positivamente; lo que indica una transferencia electrónica del metal al sistema carbonáceo. Resultados experimentales con técnicas de alto vacío y XPS han demostrado que átomos de Ni pueden adsorberse sobre grafito y pueden formar agregados metálicos (23).

En el caso de sitios tipo *bo*, como se discutió en la parte experimental, su presencia ha sido comprobada. La adsorción en estos sitios es muy factible porque el sistema resultante es estable con un valor de aproximadamente 69 kcal/mol tanto para Ni como NiO. Nótese que en este caso particular el sistema no es magnético (multiplicidad de espín igual a 1). Los resultados de interacciones a través del oxígeno concuerdan con los resultados obtenidos en los análisis superficiales que proporcionaron dos señales en la región $\text{O}1s$ del tipo $\text{O}-\text{C}$ y $\text{O}-\text{Ni}$ (Fig. 2c, y Fig. 3c) indicando la formación de un enlace del tipo $\text{C}-\text{O}-\text{Ni}$.

Los resultados también muestran que las adsorciones más fuertes ocurren en los bordes deshidrogenados y oxigenados. Esto coincide con resultados de evaporación de níquel sobre grafito pirolítico altamente orientado de Yang y Sacher (24). Estos autores encuentran que el metal se nuclea sobre sitios con defectos (sitios oxidados y con radicales libres). Un análisis termodinámico de esta reacción indica que la adsorción de especies de Ni (Ni, y NiO) podría ayudar a la formación de estos sitios deshidrogenados. En las tres últimas filas de la Tabla 2, se muestra que la adsorción de NiO y Ni puede asistir a la deshidrogenación del coroneno. En el caso de NiO, la deshidrogenación puede hacerse

favorable termodinámicamente con la formación de agua y H₂ (ver las últimas filas de la Tabla 2).

Dado que la atomización del Ni ocurre a temperaturas muy elevadas (2700 °C), los resultados indican que las especies que finalmente quedan después del calcinado (1200 °C) serían las más fuertemente unidas al substrato (especies de NiO). Así los sitios de adsorción más apropiados son los encontrados en los bordes de las imperfecciones estructurales de la plataforma de grafito donde los sitios de esos bordes han perdido los hidrógenos.

Conclusiones

XPS se constituyó como una herramienta poderosa para la obtención de información química cualitativa y cuantitativa de la interacción Ni-grafito en la atomización del Ni en ETAAS. La información que se obtuvo producto de la distribución de los estados de oxidación como consecuencias de los tratamientos térmicos requeridos para las plataformas, permitió correlacionar las especies que se forman en el proceso de ETAAS del Ni; identificándose las especies que prevalecen en cada etapa (Ni₂O₃ en la etapa de calcinado y NiO en la de atomización) y cómo se distribuyó el analito sobre la superficie (las especies del Ni prefieren los sitios de borde). Además de proporcionar por primera vez la sensibilidad del XPS para el níquel en protocolos utilizados en atomización electrotérmica. Se determinó que el límite de detección es de 30 nanogramos por litro.

Los resultados teóricos con PM6 mostraron que la formación de especies adsorbidas de Ni₂O₃, NiO y Ni puede llevarse a cabo con mucha fortaleza en los sitios de borde *bdh*. Sin embargo, los sitios tipo *bo* también pueden retener preferentemente especies de NiO que son las más estables. Los sitios *b* y *c* pueden retener los analitos de Ni, pero con menor fuerza que en los bordes transformados (*bdh* y *bo*). Estos hallazgos están en buena concordancia con los resultados experimentales que muestran la adsorción de NiO en sitios formados por defectos o escalones en la superficie de la PGP. Los cálculos también muestran claramente que los átomos de Ni ceden

carga electrónica a la superficie gráfica y además son sistemas que presentan magnetismo local.

Agradecimientos

Los autores agradecen al programa BID-CONICIT a través del proyecto QF-10 por su financiamiento. De igual forma se agradece a la Dra. Beulah Griffe por su asesoramiento. A Clara Gómez y Ángel Garaboto por la colaboración prestada en el funcionamiento del equipo. Frine Ruiz agradece a la Universidad del Zulia a través del proyecto CONDES-CC-0122-11.

Referencias Bibliográficas

1. MOSSANEK R.J.O., PREDA I., ABBATE M., RUBIO-ZUAZO J., CASTRO G.R., VOLLMER A., GUTIÉRREZ A., SORIANO L. **Chem. Phys. Lett.** 50: 437-441. 2011.
2. N.S. MCINTYRE, **Corrosion and surface analysis**, in: J.C. Riviere, S. Myhra (Eds.), Handbook of Surface and Interface Analysis. Vol.643. Marcel Dekker, New York, 1998.
3. RUIZ F., BENZO Z., QUINTAL M., GARABOTO A., ALBORNOZ A., BRITO J.L., **Appl. Surf. Sci.** 252: 8695-8701. 2006.
4. DEGIGLIOE.,SABBATINIL.,LAMPUGNANI L., SLAVEYKOVA V., TSALVE D. **Surf. Interface. Anal.** 29: 747-753. 2000.
5. RUIZ F., BENZO Z., QUINTAL M., ALBORNOZ J., BRITO J.L. Presented at the 8th Rio Symposium on Atomic Spectroscopic. Paraty-Brasil. August, 01-06, 2004.
6. RUIZ F., BENZO Z., QUINTAL M., ALBORNOZ J., BRITO J.L., Presented at the 9th Rio Symposium on Atomic Spectroscopic. Barquisimeto-Venezuela. November, 06-10, 2006.
7. RUIZ F. Estudio teórico-experimental de la atomización de Mo, Ni, V y Pd sobre una superficie de grafito pirolítico utilizando ETAAS y XPS (Tesis Doctoral). Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Maracaibo-Venezuela. 387 pp. 2008.

8. BENZO Z., ARAUJO, P. SIERRAALTA A., RUETTE F. *Anal. Chem.*, 65: 1107-1113. 1993.
9. BENZO Z., GARABOTO A., RUETTE F., QUINTAL M., *Spectrochimica Acta, Part B*, 52: 1035-1320. 1997.
10. MOPAC2012, STEWART, J. P. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net). 2012.
11. PERAZA A., SÁNCHEZ M., RUETTE F., *Energy & Fuels* 24: 3990-3997, 2010.
12. ROJAS L., PÉREZ T., DONOSO L., PERAZA A., RUETTE F., *J. Comp. Meth. Sci. Eng.*, 14: 81-91, 2014.
13. PERAZA A., ROJAS L., BOLÍVAR C., RUETTE F., *J. Comp. Meth. Sci. Eng.*, 14: 155-167, 2014.
14. (a) SOJO V., PERAZA A., RUETTE F., SÁNCHEZ, M. ACOSTA, A. E., *J. Comp. Meth. Sci. Eng.*, 12: 397-406. 2012.
(b) SÁNCHEZ M., PERAZA A., SOJO V., MATHEUS E., COTO E., FERNÁNDEZ M., LÓPEZ R., LÓPEZ M., RUETTE F., *Revista Procesos Químicos*, 6: 35-38. 2012.
15. NAUMKIN A.V., KRAUT-VASS A., GAARENSTROOM S.W., POWELL C.J., NIST *X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 (Web Version), USA, 2012.
16. LA SURFACE, *Thermo Electron France. On line Database*, Acceso Enero 2014. Disponible en: <http://www.lasurface.com/>.
17. ALBERS P., DELLER K., SCHAFER B., SEIBOLT K. *J. Catal.* 133: 467-478. 1992.
18. BINIAK S., SWIATKOWSKI A., PAKULA M. *Chem. & Phys Carbon*. 27:2001 in L. Radovic Ed., Marcel Decker, New York, 125 pp.
19. SHARMA S., VASTOLA F., WALKER P. *Carbon* 35: 535-541. 1997.
20. SHARMA S., VASTOLA F., WALKER P. *Carbon* 34: 1407-1412. 1996.
21. SHARMA S., VASTOLA F., WALKER P. *Carbon* 35: 529-533. 1997.
22. TALYZIN A. V., LUZAN S.M., LEIFER K., AKHTAR S., FETZER J., CATALDO F., TSYBIN, Y. O., TAI C.W., DZWILEWSKI A., MOONS E. *J. Phys Chem C*, 11: 13207-13214. 2011.
23. FRANC J., BASTL Z., *Thin Sol. Films* 516: 6095-6103. 2008.
24. YANG D.-Q., SACHER E. *J. Phys. Chem. B* 109: 19329-19334. 2005.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

CIENCIA

Vol. 23 N° 3, Julio-Septiembre 2015

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada
en Septiembre de 2015, por el **Fondo Editorial Serbiluz,**
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*