

ADSORCIÓN DEL ÁCIDO OLEICO EN LA SUPERFICIE NI (111)

OLEIC ACID ADSORPTION ON NI (111)

Sandra B. Ulacco^a y Sandra I. Simonetti^{a,b}

^aUniversidad Tecnológica Nacional (UTN), 11 de Abril 461, B8000LMI - Bahía Blanca, Argentina,
<https://www.frbb.utn.edu.ar/frbb/index.php>

^bInstituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS),
CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB - Bahía Blanca, Argentina,
<https://www.ifisur.conicet.gov.ar/>

Palabras clave: Adsorción, Ácido Oleico, Ni, Hidrogenación.

Resumen. En el presente trabajo se utiliza el método de Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica 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 p y d del Ni juegan un rol importante en la unión con los orbitales p del C. También se ha detectado una pequeña interacción Ni-H.

Keywords: adsorption, oleic acid, Ni, hydrogenation.

Abstract. In the present work, the Atomic Superposition and Electron Delocalization method is used in order to study the adsorption of oleic acid on the Ni(111) surface. This molecule has two active groups, C=C and -COOH. Therefore, it is important to investigate the adsorption on the metal surface through the C=C bond when the molecule adopts a horizontal geometry that is parallel to the surface, and also when it adsorbs adopting a vertical geometry with the -COOH bond pointing towards the surface. nickel surface. The results indicate that the horizontal geometry is more stable than the vertical one and, therefore, adsorption through the C=C bond dominates the adsorption process. The energy logs show a strong interaction with the metallic surface. The Ni-Ni, C=C and C-C bonds weaken during adsorption due to the bonding interaction between the carbons and the nickel surface. The p and d orbitals of Ni play an important role in bonding with the p orbitals of C. A small Ni-H interaction has also been detected.

1 INTRODUCCIÓN

Los aceites comestibles están constituidos por triglicéridos y estos a su vez por ácidos grasos, en su mayoría insaturados. Saturar los dobles y triples enlaces del ácido graso permite obtener un producto más consistente, untuoso, estable y resistente a la oxidación, margarinas y grasas emulsionables capaces de sustituir a la manteca o mantequilla de modo que los aceites hidrogenados resultan ingredientes regulares de una gran variedad de alimentos donde actúan como texturizantes, plastificantes, lubricantes e impartidores de sabor (Díaz Neira, 2019).

La hidrogenación de aceites vegetales consiste en adicionar hidrógeno al doble enlace carbono-carbono en las moléculas de ácidos grasos. La reacción de hidrogenación se desarrolla a través de catálisis heterogénea y el catalizador más utilizado es níquel. Durante la hidrogenación de los ácidos grasos que contienen dobles enlaces carbono-carbono, se producen simultáneamente migración e isomerización cis trans de los dobles enlaces. 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 (Katan et al., 1995; Beers et al. 2004) y se considera que estas son más perjudiciales que las grasas saturadas (Mozaffarian, 2006). Algunos resultados indican que los ácidos de las grasas trans pueden propiciar enfermedades cardiovasculares (Hunter, 2005; Chardigny et al., 2007). Estudios en la dieta han mostrado los potenciales efectos perjudiciales de las grasas trans en los niveles de colesterol LDL/HDL (Mensink et al., 1990; Emken et al., 1994). 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 (Uauy et al., 2009; Fernández et al, 2005). Investigaciones recopiladas (Dijkstra, 2006) han mostrado 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, (Wolff, 1995) mostró que los isómeros cis/trans formados durante la hidrogenación parcial de aceites poseen una relación que varía de acuerdo con 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 (Albright, 1963; Nohair et al., 2005; Allen, 1986; Plourde et al., 2004; Xu et al., 2006; Pérez-Cadenas et al., 2007). 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 (De Oliveira Vigier et al., 2009).

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 (C₁₇H₃₃COOH) 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 (Witte et al., 2004; de Sousa et al., 2009).

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

(Jang et al., 2005; Anderson, 1975) 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 et al., 2006). 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 V . Una vista superior esquemática de la estructura optimizada de la molécula del ácido oleico adsorbida sobre la superficie Ni(111) se muestra en la Figura 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 (Misra et al., 2006). La Figura 2 muestra los cuatro sitios examinados en la adsorción horizontal del ácido oleico sobre la superficie Ni(111), designados 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 -COOH y C=C también se ha considerado la adsorción vertical del ácido oleico en la superficie Ni(111).

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 ASED y el programa YAeHMOP (Miller, 1989; Landrum, 2004).

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 Figura 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 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 \AA .

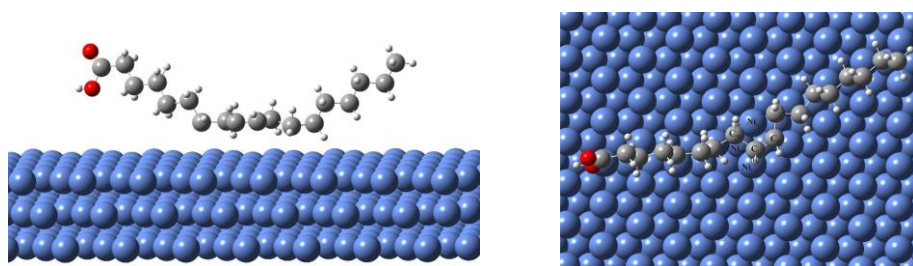


Figura 1: Vista esquemática de la adsorción de *cis*-C17H33COOH sobre la superficie Ni(111).

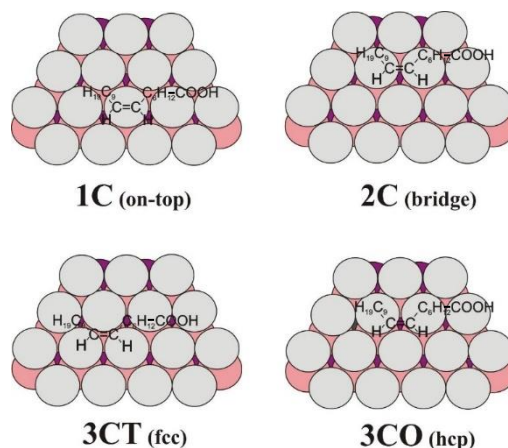


Figura 2: Sitios de adsorción de *cis*-C17H33COOH sobre la superficie Ni(111).

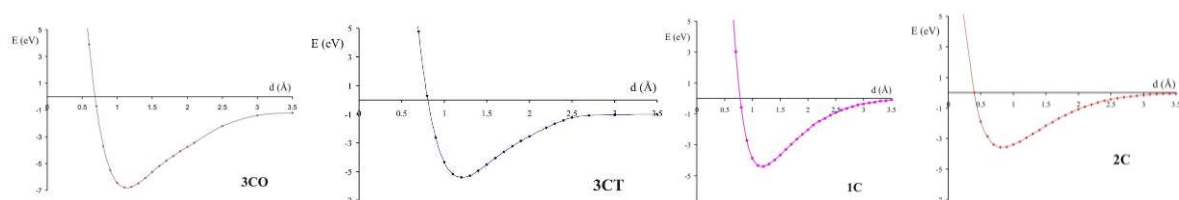


Figura 3: Curvas de energía adiabática (eV) vs. distancia C=C (Å) para los sitios de adsorción de *cis*-C17H33COOH sobre Ni(111).

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 Figura 4(a)). La Figura 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 (Mendes, 2001)

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 Figura 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.

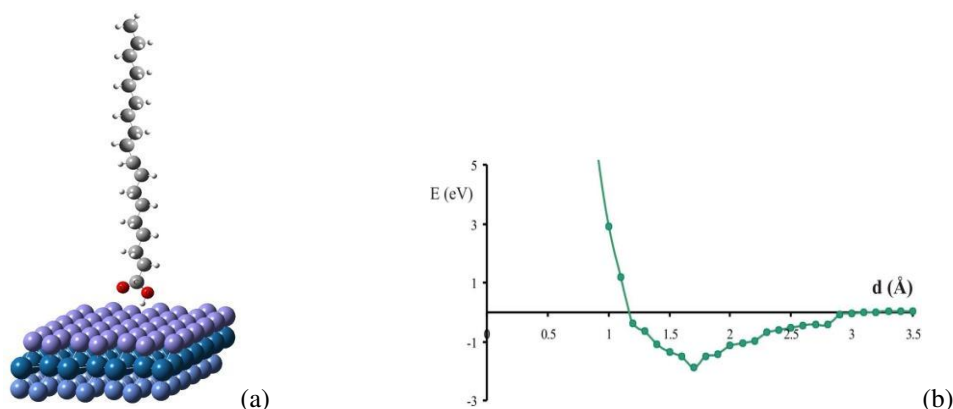


Figura 4: (a) Vista esquemática de la adsorción *vertical* del ácido *cis*-C₁₇H₃₃COOH sobre la superficie Ni(111) y (b) curvas de energía adiabática (eV) vs. distancia COOH-superficie (Å).

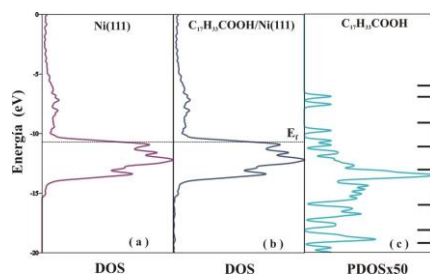


Figura 5: (a) Dos Total para el sistema aislado Ni(111), (b) Dos Total para el sistema Ni(111)/*cis*-C₁₇H₃₃COOH y (c) DOS proyectada para la molécula *cis*-C₁₇H₃₃COOH adsorbida sobre la superficie. Las líneas a la derecha indican la posición de energía de los orbitales en la molécula *cis*-C₁₇H₃₃COOH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

Los orbitales p de la molécula interactúan sustancialmente con los 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 Figura 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 (Germán, 2008; Chan, 1990). 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 Figura 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 Figura 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. 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 Figura 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 Figura 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 Figura 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 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.

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

Tabla 1: Ocupación del orbital, carga neta y población de solapamiento (OP) para los átomos que participan en las interacciones. ^a sistema *cis*-C17H33COOH/Ni(111); ^b *cis*-C17H33COOH o Ni(111) aislados. NiII, NiIII: primeros vecinos de NiI ubicados en la primera y segunda capa respectivamente.

La OP NiI-NiII decrece un 9 % mientras que la OP NiI-NiIII 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.

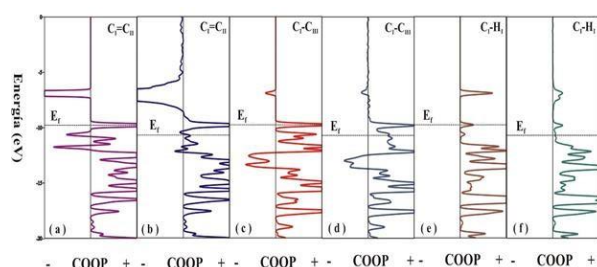


Figura 6: Curvas COOP para el enlace C=C (a) antes y (b) después de la adsorción. Curvas COOP para el enlace C-C (c) antes y (d) después de la adsorción. Curvas COOP para el enlace C-H (e) antes y (f) después de la adsorción.

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 Figura 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.

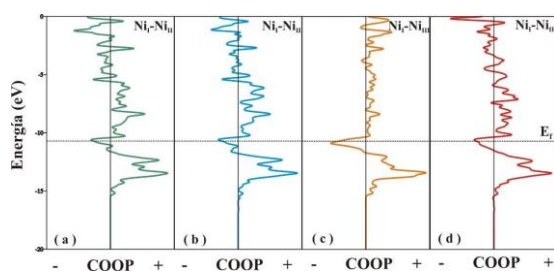


Figura 7: Curvas COOP para el enlace Ni-Ni (a), (c) antes y (b), (d) después de la adsorción.

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^2 (las poblaciones cambian 10%, 13% y 5% (para Ni_I) y 35%, 5%, y 2% (para Ni_{II})) respectivamente y el orbital $Ni_{III} d_{yz}$ (la población aumenta un 2%).

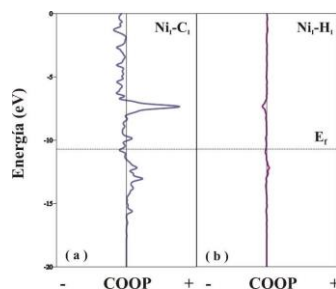


Figura 8: Curvas COOP para los enlaces (a) Ni-C y (b) Ni-H

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

- Albright, L., Mechanism of hydrogenation of triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 40(5):A16-A29, 1963.
- Allen, R., Hydrogenation research. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63(10):1328-1332, 1986.
- Anderson, A., Derivation of the extended Hückel method with corrections: One electron molecular orbital theory for energy level and structure determinations. *The Journal of Chemical Physics*, 62(3):1187-1188, 1975.
- Beers, A., Mangnus, G., Hydrogenation of edible oils for reduced trans-fatty acid content- Annemarie Beers and Gerard Mangnus share new catalytic hydrogenation technologies for production of edible oils that have. *Inform-International News on Fats Oils and Related Materials* 15.7: 404-414, 2004.
- Chan, A. E., & Hoffmann, R., PF₃, PF₂, and PF on Ni (111): theoretical aspects of their chemisorption. *The Journal of chemical physics*, 92(1):699-708, 1990.
- Chardigny, J. and Malpuech-Brugere, C., Acides gras trans et conjugués: origine et effets nutritionnels. *Nutrition Clinique et Métabolisme*, 21(1):46-51, 2007.
- De Oliveira Vigier, K., Barrault, J. and Pouilloux, Y., Cis-trans isomerization of methyl cis-9-octadecenoate in the presence of cobalt tin catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 306(1-2):102-106, 2009.
- de Sousa, F., Moreira, S., dos Santos da Silva, S., Nero, J. and Alcantara, Jr., P., Dielectric Properties of Oleic Acid in Liquid Phase. *Journal of Bionanoscience*, 3(2), pp.139-142, 2009.
- Díaz Neira, L., *Principios básicos de la química y bioquímica de alimentos*. La Serena, [Chile]: Editorial Universidad de La Serena, p.73, 2019.
- Dijkstra, A., Revisiting the formation of trans isomers during partial hydrogenation of triacylglycerol oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(3):249-264, 2006.
- Emken, E. A., Bailey, A. E., & Applewhite, T. H., Health & Nutrition. *Inform-International News on Fats Oils and Related Materials*, 5(8):906-925, 1994.
- Fernández, M., Tonetto, G., Crapiste, G., Ferreira, M. and Damiani, D., Hydrogenation of edible oil over Pd catalysts: A combined theoretical and experimental study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 237(1-2):67-79, 2005.

Germán, E., Simonetti, S., Pronsato, E., Juan, A. and Brizuela, G., c-C₅H₅ on a Ni(111) surface: Theoretical study of the adsorption, electronic structure and bonding. *Applied Surface Science*, 254(18):5831-5836, 2008.

Hunter, J., Dietary levels of trans-fatty acids: basis for health concerns and industry efforts to limit use. *Nutrition Research*, 25(5): 499-513, 2005.

Jang, E., Jung, M. and Min, D., Hydrogenation for Low Trans and High Conjugated Fatty Acids. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 4(1), pp.22-30, 2005.

Katan, M., Zock, P. and Mensink, R., Trans Fatty Acids and Their Effects on Lipoproteins in Humans. *Annual Review of Nutrition*, 15(1):473-493, 1995.

Landrum, G.A. *Y_{Ae}HMOP*, is available on the World Wide Web at URL: <http://yaehmop.sourceforge.net/>

Liang, S., Yu, T., Liu, D., Wang, W., Wang, Y. and Han, X., Characterization of stearic acid adsorption on Ni(111) surface by experimental and first-principles study approach. *Journal of Applied Physics*, 109(7):07C115, 2011.

Mendes, M., Santos, O., Jordão, E. and Silva, A., Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 217(1-2):253-262, 2001.

Mensink, R. and Katan, M., Effect of Dietary trans Fatty Acids on High-Density and Low-Density Lipoprotein Cholesterol Levels in Healthy Subjects. *New England Journal of Medicine*, 323(7):439-445, 1990.

Miller, G., Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures. VonR. Hoffmann. VCH Publishers, New York/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim. X, 142 S., geb., ISBN 0-89573-709-4/3-527-26905-3. *Angewandte Chemie*, 101(11):1570-1571, 1988.

Misra, R. M., Jain, A., Tandon, P., Wartewig, S., & Gupta, V. D., Normal mode analysis of γ form of oleic acid. *Chemistry and physics of lipids*, 142(1-2):70-83, 2006.

Mozaffarian, D., Katan, M., Ascherio, A., Stampfer, M. and Willett, W., Trans Fatty Acids and Cardiovascular Disease. *New England Journal of Medicine*, 354(15):1601-1613, 2006.

Nohair, B., Especel, C., Lafaye, G., Marécot, P., Hoang, L. and Barbier, J., Palladium supported catalysts for the selective hydrogenation of sunflower oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229(1-2):117-126, 2005

Pérez-Cadenas, A. F., Kapteijn, F., Zieverink, M. M., & Moulijn, J. A., Selective hydrogenation of fatty acid methyl esters over palladium on carbon-based monoliths: Structural control of activity and selectivity. *Catalysis today*, 128(1-2):13-17, 2007.

Plourde, M., Belkacemi, K. and Arul, J., Hydrogenation of Sunflower Oil with Novel Pd Catalysts Supported on Structured Silica. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(10):2382-2390, 2004.

U.S. Food and Drug Administration. 2022. *Final Determination Regarding Partially Hydrogenated Oils*. [online] Available at: <<https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/final-determination-regarding-partially-hydrogenated-oils-removing-trans-fat>>

Uauy, R., Aro, A., Clarke, R., Ghafoorunissa, L'Abbé, M., Mozaffarian, D., Skeaff, C., Stender, S. and Tavella, M., WHO Scientific Update on trans fatty acids: summary and conclusions. *European Journal of Clinical Nutrition*, 63(S2):S68-S75, 2009.

Witte, G. and Wöll, C., Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics. *Journal of Materials Research*, 19(7):1889-1916, 2004.

Wolff, R. L., Ubiquité et caractéristiques des isomères trans de l'acide linoléique: une revue. OCL. *Oléagineux, corps gras, lipides*, 2(5):391-400,1995.

Xu, B., Liew, K. and Li, J., Effect of Ru Nanoparticle Size on Hydrogenation of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(2): 117-122, 2006.