

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS VOLUMINOSOS EN H-MOR: RELACIÓN DEL AMBIENTE CONFINADO CON LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Gomes José Glaucio^{1,2*}, Zalazar María Fernanda², Arroyo Augusto Pedro¹



¹Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, IQUIBA-NEA, CONICET-UNNE, Avenida Libertad 5460, 3400, Corrientes, Argentina.

²Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Avenida Colombo, 5790 - Jardim Universitário, (87020-900) Maringá – Paraná, Brasil. *Autor correspondiente: glauciogames@hotmail.com

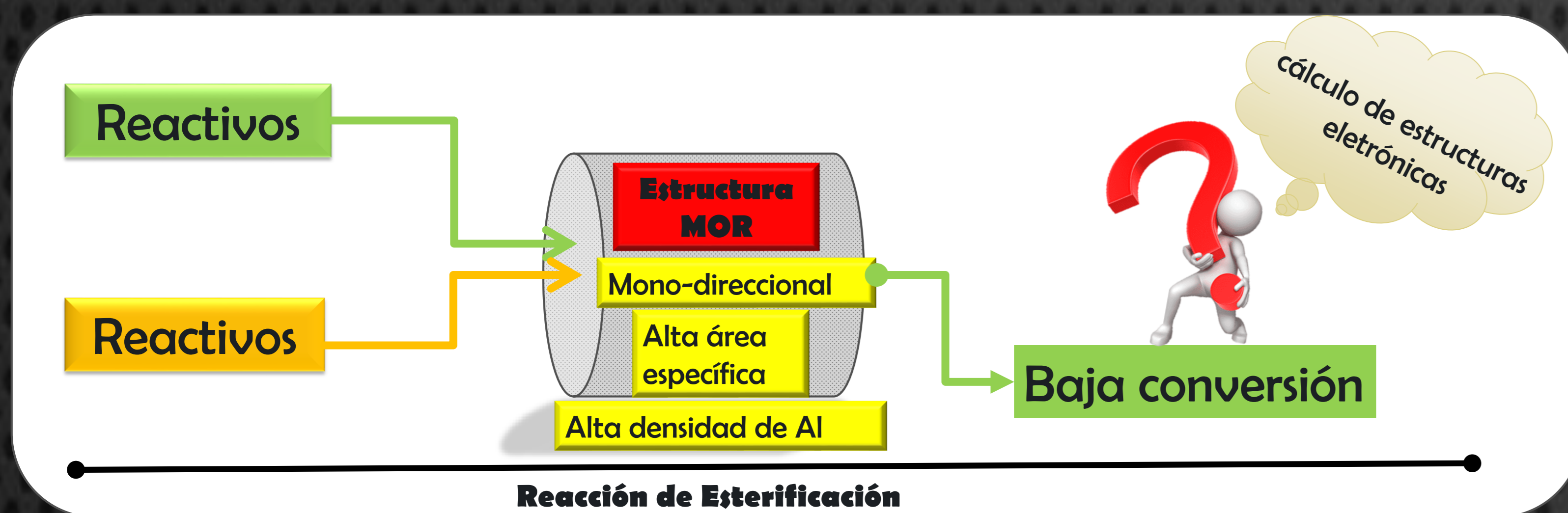


Motivación

Química verde en procesos catalíticos.

H-zeolitas en la reacción de esterificación = Alta selectividad de forma.

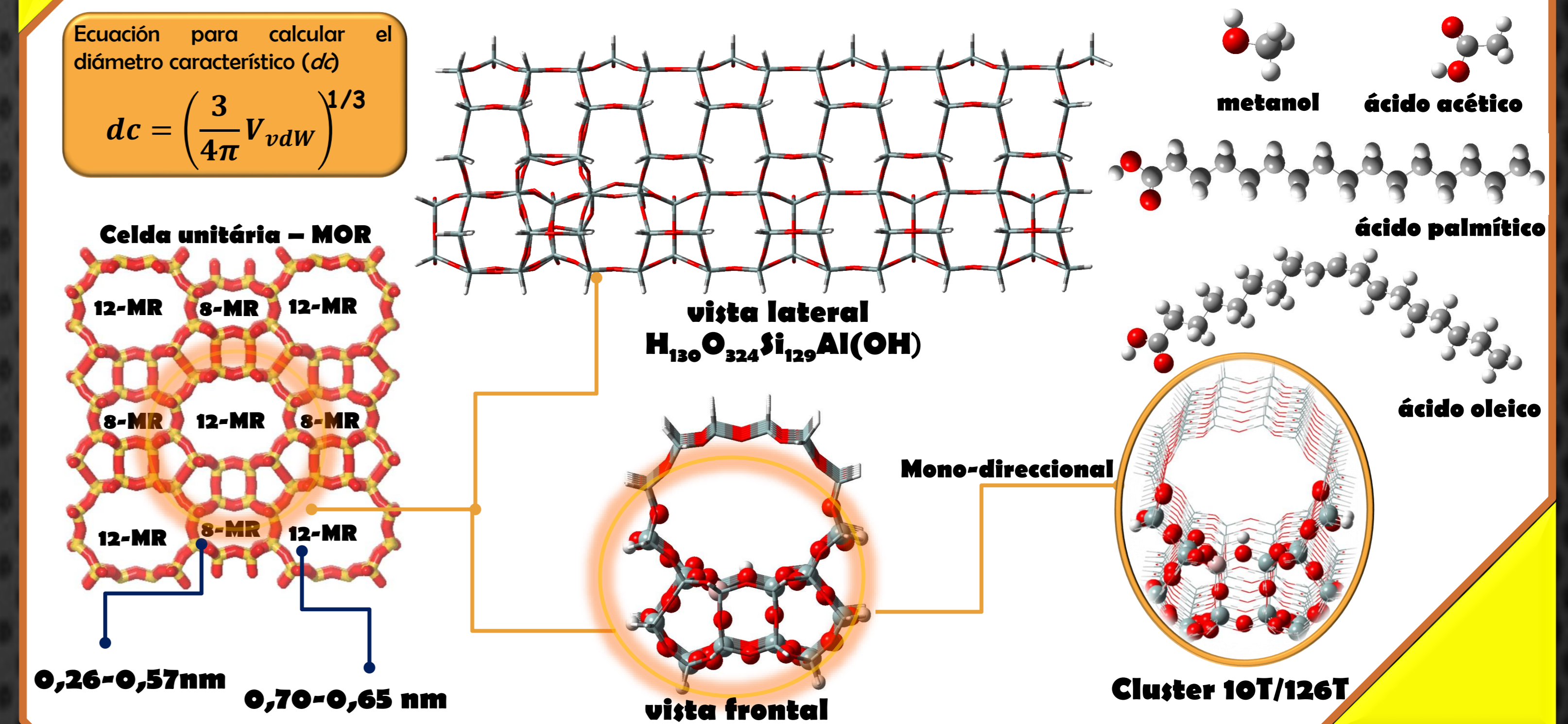
Propiedades deseables son limitadas vs la selectividad impuesta por la **presencia de poros y cavidades** característicos de cada **tipo de estructura zeolítica**.



Cálculos de estructura electrónica se utilizaron para analizar la adsorción de ácidos carboxílicos de diferentes tamaños en el sitio ácido de Brønsted de la zeolita MOR, ya que se ha propuesto **la etapa de adsorción como paso determinante en la velocidad de esterificación!**

Metodología

Optimización y Frecuencias. Calculado con el **método ONIOM al nivel MO6-2X/6-31G (d): PM6** usando un modelo de agregado 126 T (T = átomos de Si o Al). Se optimizaron los átomos cercanos al **sitio activo (10T) y los reactivos**, mientras que el resto de los átomos del modelo se dejaron fijos. Se utilizó una metodología similar en un trabajo anterior para H-Y².



Resultados y Discusión

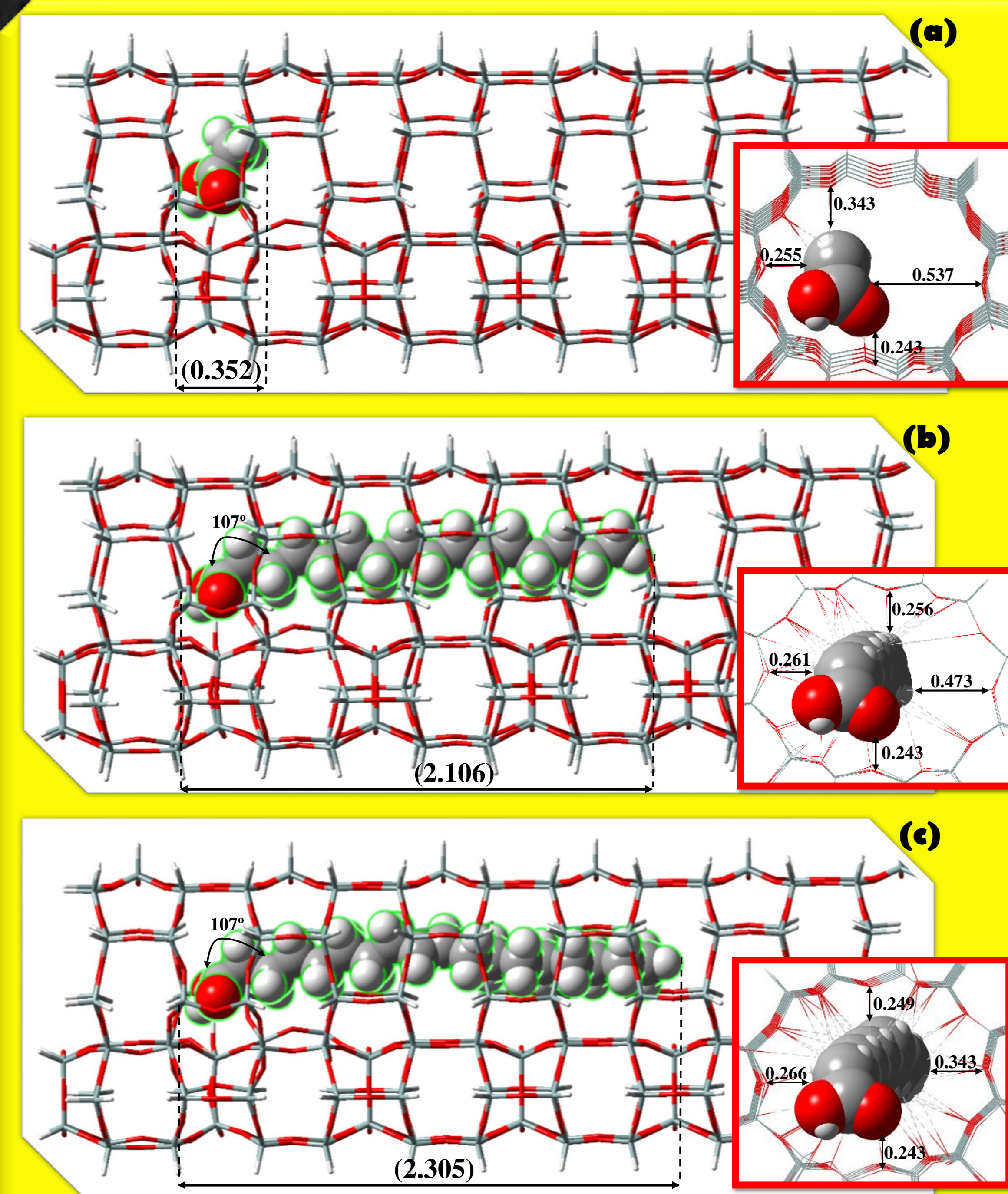


Figura 2. Vista lateral de los complejos de adsorción para los ácidos carboxílicos adsorbidos sobre H-MOR. Distancias en nm.

En este trabajo se estudió la adsorción de metanol (ads_MeOH), ácido acético (ads_AA), ácido palmítico (ads_Palma) y ácido oleico (ads_OleicA) en un cluster de zeolita H-MOR (una molécula por sitio activo), para obtener una mayor comprensión de la estabilización de moléculas orgánicas adsorbidas en H-MOR, como se muestra en la **Figura 1 y Figura 2**.

En concreto, el ácido oleico adsorbido adquiere una característica lineal dentro del poro (**Figura 3**), que se refleja en los valores de entropía calculados (**Tabla 1**). Sin embargo, al analizar el diámetro característico (dc) del ácido oleico confinado dentro de la zeolita H-MOR, el dc aumenta (**Figura 3**), un efecto similar fue observado para el ácido palmítico.

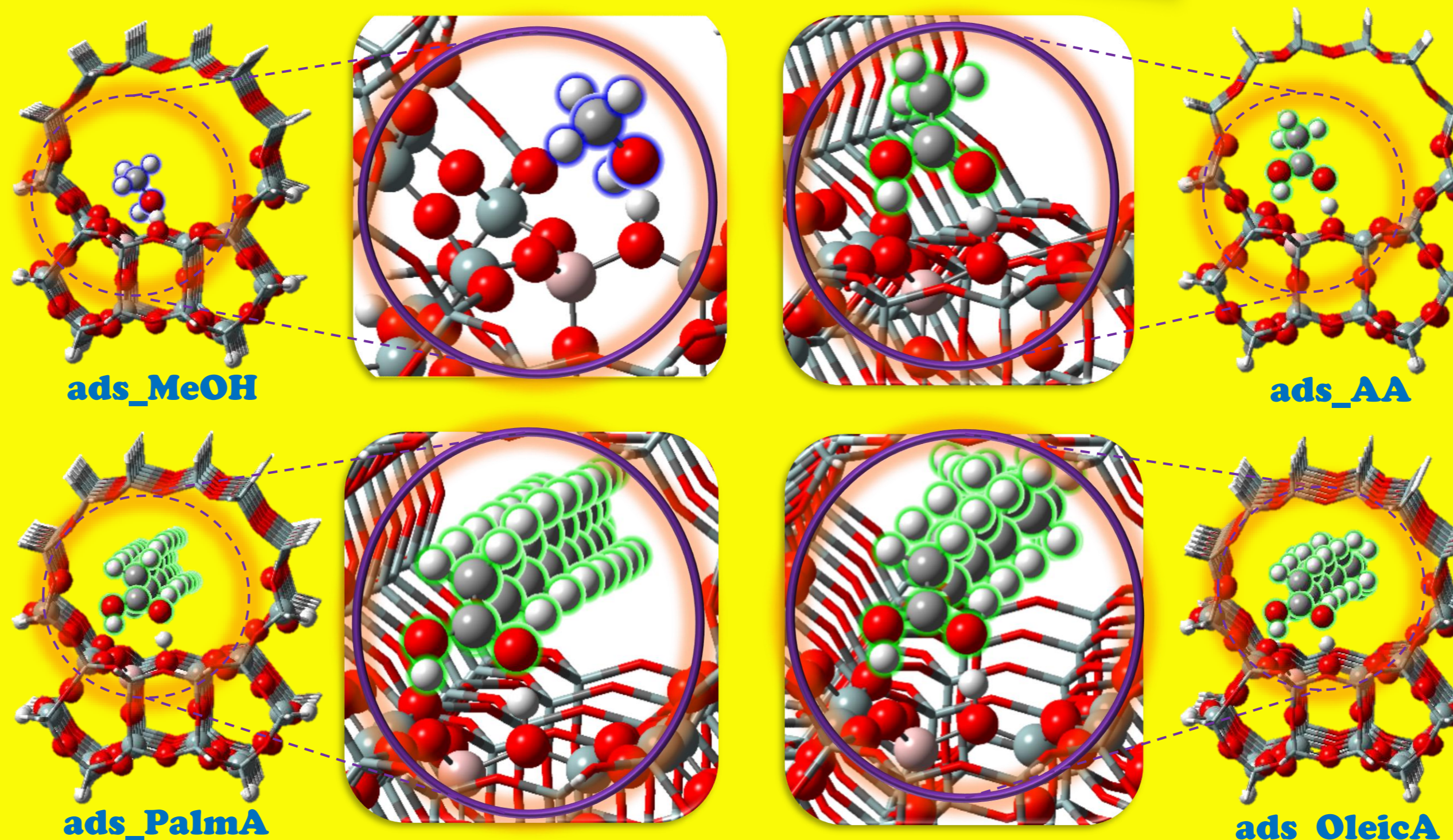


Figura 1. estructuras energéticamente más estables calculadas a nivel MO6-2X/6-31G(d):PM6 para la adsorción de metanol y diferentes ácidos carboxílicos sobre H-MOR.

Las moléculas orgánicas voluminosas se adsorben y reordenan su estructura de acuerdo a las dimensiones del canal de H-MOR (**Figura 3**) con el fin de reducir la energía del sistema adsorbato-catalizador. Eso implica adquirir una conformación trigonal planar debido al impedimento estérico generado por la topología del catalizador. Se restringe así la protonación del oxígeno carbonílico en ácidos carboxílicos voluminosos que se ven mas afectados por el efecto de confinamiento de los ambientes vacíos que componen la estructura unidireccional del catalizador. Comparando H-Y, H-MOR y H₂SO₄ en un experimento cinético (**Figura 4**) podemos observar que la velocidad de reacción es limitada por la estructura unidireccional de H-MOR.

Conformación molecular Ac. oleico libre vs. confinado en H-MOR

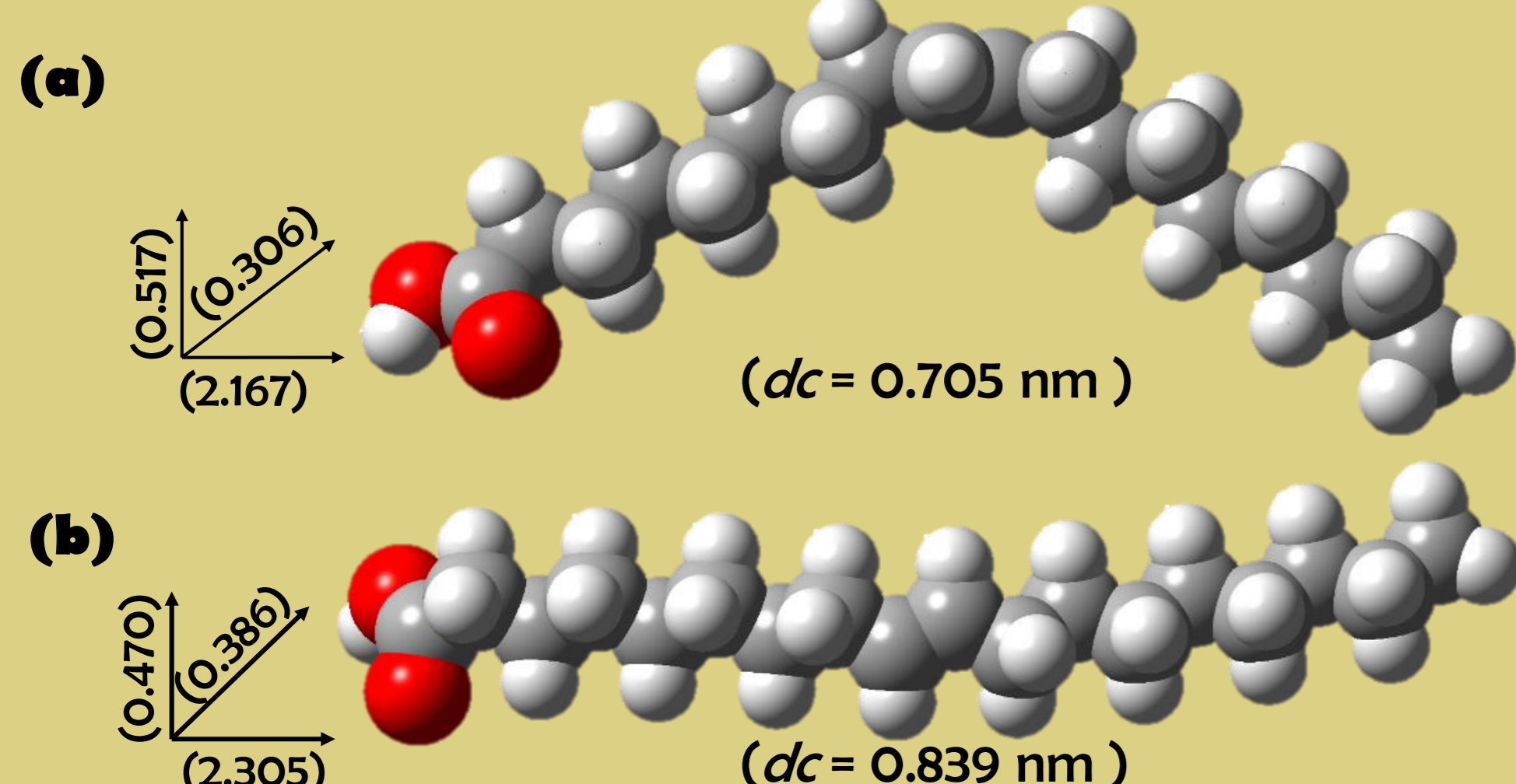


Figura 3. Estructura de mínima energía para el ácido oleico. a) Conformación para el ácido oleico aislado. b) Conformación del ácido oleico confinado en el poro 12-MR de la zeolita H-MOR. Estructuras calculadas al nivel MO6-2X/6-31G (d).

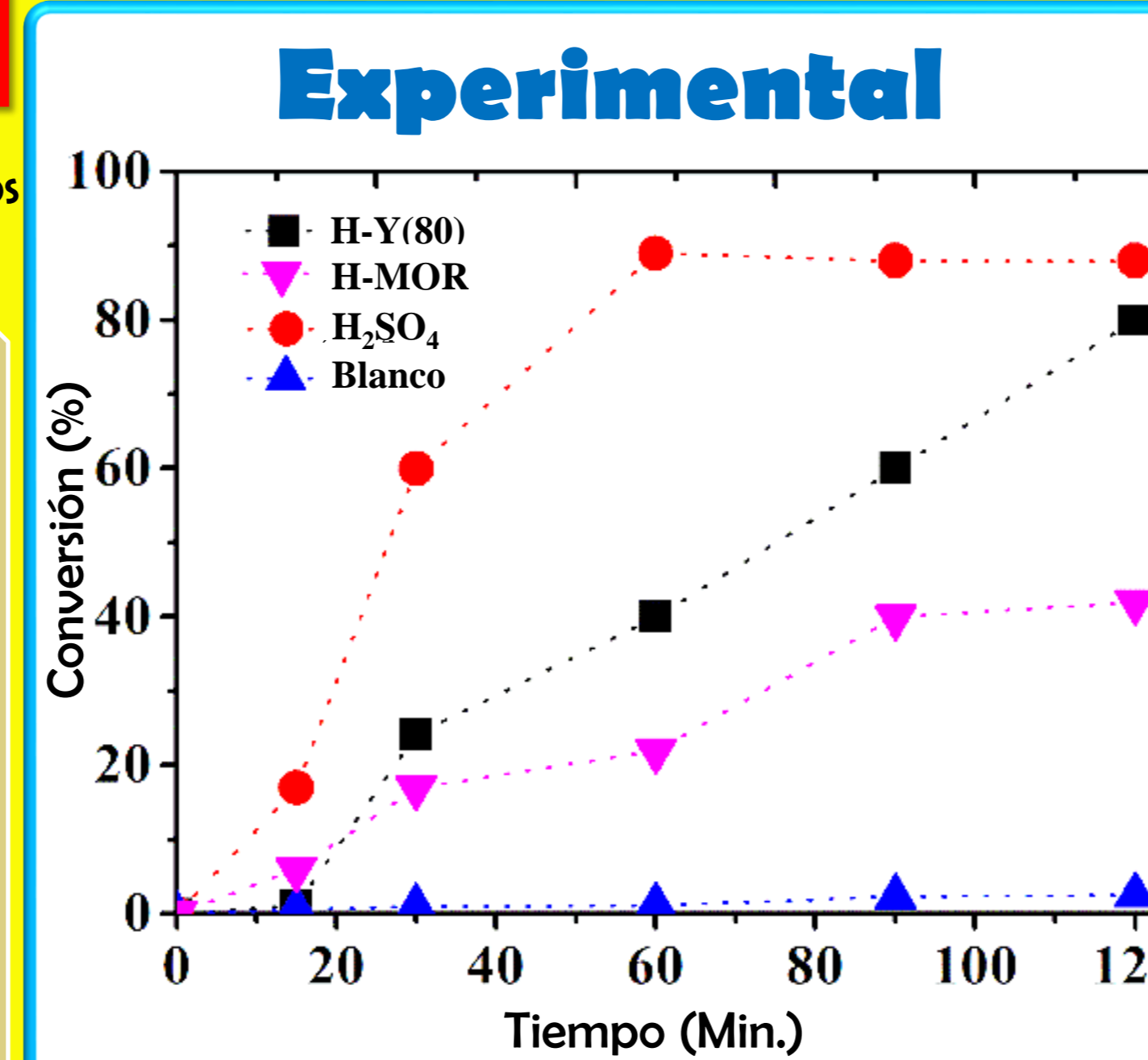


Figura 4. Conversión de ácido oleico sobre H-Y(80), H-MOR y H₂SO₄ para comparación. [Relación molar metanol:ácido oleico = 1:3; Temperatura=100°C; 500 RPM; Blanco= reacción sin catalizador].

Tabla 1. Entalpía de adsorción (ΔH_{ads}°), energía libre (ΔG_{ads}°) y entropía (ΔS_{ads}°), informada a 298 K (kJ mol⁻¹) y bandas de frecuencia seleccionadas (cm⁻¹) para los complejos ads_MeOH, ads_AA, ads_Palma y ads_OleicA fisisorbidos en H-MOR, calculado al nivel ONIOM MO6-2X/6-31G(d)/PM6^a.

Complejo	Propiedades Termodinámicas			'Frecuencia Vibracional (cm ⁻¹)'			
	ΔH_{ads}°	ΔG_{ads}°	ΔS_{ads}°	ν_{O-H_2}	C=O	O-H	ν_{C-H}
ads_MeOH	-66.1	-14.8	-66.1	1175	-	3455	3047-2940
ads_AA	-102.1	-52.9	-105.0	1829	1577	2997	2931
ads_Palma	22.6	78.7	16.4	1936	1598	3088	2989-2894
ads_OleicA	50.3	113.4	49.1	1941	1600	3082	2998-2861

^a ν : modo de estiramiento. ^b Para metanol aislado $\nu(OH) = 3636$ cm⁻¹. ^c Frecuencia de estiramiento promedio $\nu(OH) = 3760$ cm⁻¹ y $\nu(C=O) = 1812$ cm⁻¹ para los ácidos carboxílicos aislados. ^d ν_{CH} : para estiramientos promedio en 2962 cm⁻¹ refiriéndose a los grupos CH₃ de los ácidos carboxílicos y metanol. Factor de escala de 0,947 para todas las frecuencias vibracionales observadas³.

Conclusión

La flexibilidad y rotación en el espacio de confinamiento es extremadamente limitada, lo que resulta en una mayor energía del sistema adsorbato-catalizador para el complejo de ácido oleico adsorbido en H-MOR, ($\Delta S_{ads}^{\circ} = 49,1$ kJ mol⁻¹) en comparación con el complejo adsorbido de ácido palmítico ($\Delta S_{ads}^{\circ} = 16,4$ kJ mol⁻¹). En consecuencia, las propiedades termodinámicas indican que el proceso de adsorción para moléculas voluminosas es muy inestable, lo que limita la formación de intermediarios y contribuye así a la menor velocidad de reacción observada experimentalmente para la esterificación de ácido oleico en H-MOR.

Referencias

- G. J. Gomes, M. F. Zalazar, et al. Microporous Mesoporous Mater. 252 (2017) 17-28.
- G. J. Gomes, D. M. Dal Pozzo, M. F. Zalazar, et al. Top.ics in Catalysis, 62 (2019) 874-883.
- M. k. Kesharwani, B. Brauer, J. M. L. Martin, Journal of Physical Chemistry A. 2015;119:1701-14

